

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 03 November 2000 (03.11.00)	
International application No. PCT/EP00/02383	Applicant's or agent's file reference 0050/050536
International filing date (day/month/year) 17 March 2000 (17.03.00)	Priority date (day/month/year) 29 March 1999 (29.03.99)
Applicant MIHAN, Shahram et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 18 August 2000 (18.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Zakaria EL KHODARY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

09/937844

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/050536	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02383	International filing date (day/month/year) 17 March 2000 (17.03.00)	Priority date (day/month/year) 29 March 1999 (29.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 10/00, 4/625		
RECEIVED		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT NOV 16 2001		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 18 August 2000 (18.08.00)	Date of completion of this report 16 May 2001 (16.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02383

1. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-21, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1(In Part), 2-13, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1(In Part), filed with the letter of 12 March 2001 (12.03.2001),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/02383

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims	13	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. The subject matter of Claims 1-12 is novel over documents D1 to D3 cited in the search report (PCT Article 33(2)):
- 1.1 JP-A-10 231 317 (D1), the abstract, discloses a transition metal complex with substituents that have no donor function.
- 1.2 The novelty of Claims 1-12 over WO-A-97/07123 (D2) is thus established because D2 does not explicitly disclose an activator compound. D2 discloses transition metal complexes as defined in the present Claim 1 and mentions in general the use of these complexes as catalysts for the olefin polymerization.
- 1.3 Farrugia L.J., Polyhedron (1995), 14(4), 541-5 (D3), describes the synthesis and characterization of a chromium complex with a triazacycloalkane ligand that carries a substituent with donor function (hydroxypropyl). Its use as a catalyst is not mentioned.
2. Product Claim 13 is still considered not to be novel

THIS PAGE BLANK (USPTO)

because the product of a new process is not automatically novel (PCT Article 33(2)).

3. Page 2 of the application mentions the discovery of a new process for polymerization of olefins as the problem to be solved that is based on a catalyst system with good polymerization activity, said system being simple to produce and to modify. The solution consists in utilizing a particular transition metal complex (A) and one or more activator compounds (B). The transition metal complex (A) is known from D2, which describes the use of these transition metal complexes as catalysts for different reactions, such as the polymerization of olefins on page 16, lines 5-16. It is a routine measure to utilize activator compounds in catalysis with transition metal complexes to polymerize olefins in order to achieve good polymerization activity. The activators routinely utilized to activate transition metal complexes, such as the metallocenes, are alumoxanes (classical Kaminski catalysts with MAO). Alumoxanes or activator compounds generally used to activate metallocene complexes are also mentioned in the application (cf. page 10, final paragraph, page 12, first paragraph). Once the application sets the general goal of finding a new catalyst system effective for olefin polymerization, it is not an inventive step to utilize a conventional activator component to achieve good polymerization activity (PCT Article 33(3)).

4. Industrial applicability is established (PCT Article 33(4)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050536	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02383	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F10/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

I ☒ Grundlage des Berichts
II ☐ Priorität
III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 18/08/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 16.05.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lippert, S Tel. Nr. +49 89 2399 8514 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-21 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1 (Teil), 2-13 ursprüngliche Fassung

1 (Teil) eingegangen am 12/03/2001 mit Schreiben vom 12/03/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02383

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	13
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-13
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ad V:

1. Der Gegenstand der Ansprüche 1-12 ist neu gegenüber den im Recherchenreport zitierten Dokumenten D1 bis D3, Art.33(2) PCT:
 - 1.1 JP-A-10 231 317 (D1), abstract, offenbart einen Übergangsmetallkomplex mit Substituenten, die keine Donorfunktion aufweisen.
 - 1.2 Neuheit der Ansprüche 1-12 gegenüber WO97/07123 (D2) ist nun gegeben, da in D2 explizit keine Aktivatorverbindung offenbart werden. D2 offenbart Übergangsmetallkomplexe wie in vorliegendem Anspruch 1 definiert werden und erwähnt allgemein die Verwendung dieser Komplexe als Katalysator für die Olefinpolymerisation.
 - 1.3 Farrugia L.J., Polyhedron (1995), 14(4), 541-5 (=D3), beschreibt die Synthese und Charakterisierung von einem Chromkomplex mit einem Triazacycloalkanliganden, der einen Substituenten mit Donorfunktion (Hydroxypropyl) trägt. Es wird keine Verwendung als Katalysator erwähnt.
2. Der Produktanspruch 13 wird nach wie vor als nicht neu angesehen, da ein Produkt aus einem neuen Verfahren nicht automatisch neu ist (Art.33(2) PCT).
3. Als zu lösende Aufgabe wird auf Seite 2 der Anmeldung das Auffinden eines Verfahrens zur Polymerisation von Olefinen genannt, welches auf einem Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht, wobei dieses Katalysatorsystem einfach herstellbar und modifizierbar sein soll. Die Lösung besteht darin, einen bestimmten Übergangsmetallkomplex (A) und eine oder mehrere Aktivatorverbindungen (B) einzusetzen. Der Übergangsmetallkomplex (A) ist aus D2 bekannt, wo auf Seite 16, Zeilen 5-16 die Verwendung dieser Übergangsmetallkomplexe als Katalysator für verschiedene Reaktionen, wie auch der Polymerisation von Olefinen beschrieben wird. Es ist in der Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen zur Polymerisation von Olefinen allgemein üblich Aktivatorverbindungen einzusetzen, um eine gute Polymerisationsaktivität zu

THIS PAGE BLANK (USPTO)

erzielen. Die üblich eingesetzten Aktivatoren zur Aktivierung von Übergangsmetallkomplexen, wie z.B. der Metallocene sind Alumoxane (klassischer Kaminski-Katalysator mit MAO). Auch in der Anmeldung werden Alumoxane oder Aktivatorverbindungen genannt, die üblicherweise zur Aktivierung der Metallocen-Komplexe verwendet werden (vgl. Seite 10, letzter Absatz - Seite 12, erster Absatz). Nachdem in der Anmeldung sich nur generell das Ziel gesteckt wurde, ein neues Katalysatorsystem wirksam zur Olefinpolymerisation zu finden, ist es nicht erfinderisch eine übliche Aktivatorkomponente einzusetzen, um eine gute Polymerisationsaktivität zu erzielen, Art.33(3) PCT.

4. Industrielle Anwendbarkeit ist gegeben, Art.33(4) PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

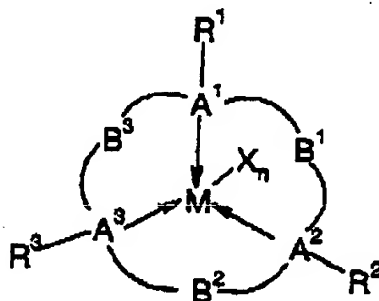
Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird, die folgende Komponenten beinhalten:

(A) mindestens einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, welcher mindestens einen Substituenten trägt, der eine Donorfunktion aufweist und

(B) eine oder mehrere Aktivatorverbindungen.

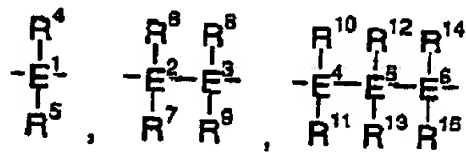
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I



ist, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

M ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems,

B¹-B³ ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



wobei

E¹-E⁶ Silizium oder Kohlenstoff bedeutet und maximal zwei der E⁴-E⁶ Silizium sind,

A¹-A³ Stickstoff oder Phosphor,

R¹-R¹⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀ Arylgruppe als Substituent tragen kann, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkyl-

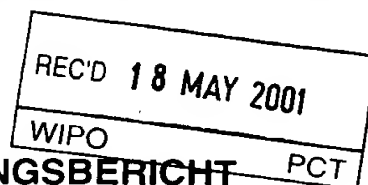
THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050536	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02383	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 29/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F10/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 18/08/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 16.05.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lippert, S Tel. Nr. +49 89 2399 8514 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-21 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1 (Teil), 2-13 ursprüngliche Fassung

1 (Teil) eingegangen am 12/03/2001 mit Schreiben vom 12/03/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02383

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	13
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-13
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ad V:

1. Der Gegenstand der Ansprüche 1-12 ist neu gegenüber den im Recherchenreport zitierten Dokumenten D1 bis D3, Art.33(2) PCT:
 - 1.1 JP-A-10 231 317 (D1); abstract, offenbart einen Übergangsmetallkomplex mit Substituenten, die keine Donorfunktion aufweisen.
 - 1.2 Neuheit der Ansprüche 1-12 gegenüber WO97/07123 (D2) ist nun gegeben, da in D2 explizit keine Aktivatorverbindung offenbart werden. D2 offenbart Übergangsmetallkomplexe wie in vorliegendem Anspruch 1 definiert werden und erwähnt allgemein die Verwendung dieser Komplexe als Katalysator für die Olefinpolymerisation.
 - 1.3 Farrugia L.J., Polyhedron (1995), 14(4), 541-5 (=D3), beschreibt die Synthese und Charakterisierung von einem Chromkomplex mit einem Triazacycloalkanliganden, der einen Substituenten mit Donorfunktion (Hydroxypropyl) trägt. Es wird keine Verwendung als Katalysator erwähnt.
2. Der Produktanspruch 13 wird nach wie vor als nicht neu angesehen, da ein Produkt aus einem neuen Verfahren nicht automatisch neu ist (Art.33(2) PCT).
3. Als zu lösende Aufgabe wird auf Seite 2 der Anmeldung das Auffinden eines Verfahrens zur Polymerisation von Olefinen genannt, welches auf einem Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht, wobei dieses Katalysatorsystem einfach herstellbar und modifizierbar sein soll. Die Lösung besteht darin, einen bestimmten Übergangsmetallkomplex (A) und eine oder mehrere Aktivatorverbindungen (B) einzusetzen. Der Übergangsmetallkomplex (A) ist aus D2 bekannt, wo auf Seite 16, Zeilen 5-16 die Verwendung dieser Übergangsmetallkomplexe als Katalysator für verschiedene Reaktionen, wie auch der Polymerisation von Olefinen beschrieben wird. Es ist in der Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen zur Polymerisation von Olefinen allgemein üblich Aktivatorverbindungen einzusetzen, um eine gute Polymerisationsaktivität zu

THIS PAGE BLANK (USPTO)

erzielen. Die üblich eingesetzten Aktivatoren zur Aktivierung von Übergangsmetallkomplexen, wie z.B. der Metallocene sind Alumoxane (klassischer Kaminski-Katalysator mit MAO). Auch in der Anmeldung werden Alumoxane oder Aktivatorverbindungen genannt, die üblicherweise zur Aktivierung der Metallocen-Komplexe verwendet werden (vgl. Seite 10, letzter Absatz - Seite 12, erster Absatz). Nachdem in der Anmeldung sich nur generell das Ziel gesteckt wurde, einen neues Katalysatorsystem wirksam zur Olefinpolymerisation zu finden, ist es nicht erfinderisch eine übliche Aktivatorkomponente einzusetzen, um eine gute Polymerisationsaktivität zu erzielen, Art.33(3) PCT.

4. Industrielle Anwendbarkeit ist gegeben, Art.33(4) PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

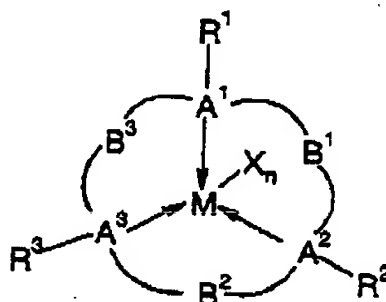
Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird, die folgende Komponenten beinhalten:

(A) mindestens einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, welcher mindestens einen Substituenten trägt, der eine Donorfunktion aufweist und

(B) eine oder mehrere Aktivatorverbindungen.

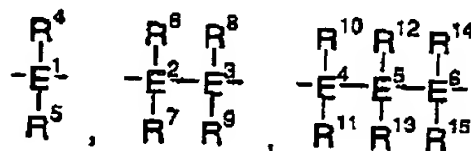
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I



ist, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

M ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems,

B¹-B³ ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



wobei

E¹-E⁶ Silizium oder Kohlenstoff bedeutet und maximal zwei der E⁴-E⁶ Silizium sind,

A¹-A³ Stickstoff oder Phosphor,

R¹-R¹⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₆-C₁₀ Arylgruppe als Substituent tragen kann, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkyl-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 00/02383

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F10/00 C08F4/625

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
23) A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2. November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUhide ET AL: "Preparation of alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139725 Zusammenfassung & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2. September 1998 (1998-09-02)	1-13
24) A	WO 97 07123 A (UNIVERSITY COLLEGE CARDIFF CONSULTANTS LIMITED, UK; EDWARDS, PETER GERA) 27. Februar 1997 (1997-02-27) Seite 16, Zeile 5 -Seite 17, Zeile 5; Beispiele 11,12	1-13
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANDEREN UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
25 A	FARRUGIA, LOUIS J. ET AL: "Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopy of the hydrogen-bridged dimer 'CrIII(L.cntdot.H3L)CrIII! 'PF6!3 (H3L = N,N',N''-Tris'(2S)-2-hydroxypropyl!-1,4,7- triazacyclononane)" POLYHEDRON (1995), 14(4), 541-5 , XP000914259 Zusammenfassung -----	1-13

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 00/02383

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
--	-------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------

JP 10231317 A	02-09-1998	KEINE	
WO 9707123 A	27-02-1997	AU 6706696 A	12-03-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050536	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 02383	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/03/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29/03/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 00/02383

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F10/00 C08F4/625

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2. November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUhide ET AL: "Preparation of.alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139725 Zusammenfassung & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2. September 1998 (1998-09-02) ---	1-13
A	WO 97 07123 A (UNIVERSITY COLLEGE CARDIFF CONSULTANTS LIMITED, UK; EDWARDS, PETER GERA) 27. Februar 1997 (1997-02-27) Seite 16, Zeile 5 -Seite 17, Zeile 5; Beispiele 11,12 --- -/--	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

•
•
•

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>FARRUGIA, LOUIS J. ET AL: "Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopy of the hydrogen-bridged dimer 'CrIII(L.cntdot.H3L)CrIII! 'PF6!3 (H3L = N,N',N''-Tris'(2S)-2-hydroxypropyl!-1,4,7-triazacyclononane)"</p> <p>POLYHEDRON (1995), 14(4), 541-5 , XP000914259</p> <p>Zusammenfassung -----</p>	1-13

• •
• •
• •

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/02383

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

JP 10231317 A 02-09-1998

NONE

WO 9707123 A 27-02-1997

AU 6706696 A

12-03-1997

• •
• •
• •

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C07F 9/6568, 15/00, 11/00, B01J 31/22	A1	(11) International Publication Number: WO 97/07123
		(43) International Publication Date: 27 February 1997 (27.02.97)

(21) International Application Number: PCT/GB96/01943

(22) International Filing Date: 9 August 1996 (09.08.96)

(30) Priority Data:
9516453.9 11 August 1995 (11.08.95) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): UNIVERSITY COLLEGE CARDIFF CONSULTANTS LIMITED [GB/GB]; P.O. Box 923, Cardiff CF1 3TE (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): EDWARDS, Peter, Gerald [GB/GB]; 81 Plymouth Road, Penarth, South Glamorgan CF64 3DE (GB). FLEMING, James, Stephen [GB/GB]; University College Cardiff Consultants Limited, P.O. Box 923, Cardiff CF1 3TE (GB). LIYANNAGE, Sundantha, Susila, Lekam, Wasam [LK/GB]; University College Cardiff Consultants Limited, P.O. Box 923, Cardiff CF1 3TE (GB).

(74) Agents: STUART, Ian et al.; Mewburn Ellis, York House, 23 Kingsway, London WC2B 6HP (GB).

(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

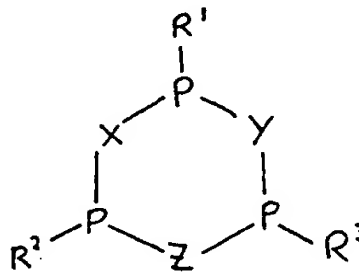
Published

With international search report.

(54) Title: CYCLIC PHOSPHINES, PHOSPHINE OXIDES AND COMPLEXES THEREOF

(57) Abstract

The invention relates to processes for the preparation of phosphine derivatives, to certain novel phosphine derivatives obtainable by this process and to their uses, for example in catalysis. In particular, to a process for the preparation of a compound of formula (I) where R¹, R² and R³ may be the same or different and are hydrogen, or optionally substituted hydrocarbyl or optionally substituted heterocyclyl groups; and X, Y and Z may be the same or different and are optionally substituted alkylene or arylene groups.



(I)

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

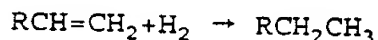
AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapore
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LT	Lithuania	SZ	Swaziland
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	LV	Latvia	TG	Togo
DE	Germany	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DK	Denmark	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
EE	Estonia	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	UG	Uganda
FI	Finland	MN	Mongolia	US	United States of America
FR	France	MR	Mauritania	UZ	Uzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

CYCLIC PHOSPHINES, PHOSPHINE OXIDES AND COMPLEXES THEREOF.

The present invention relates to processes for the preparation of phosphine derivatives, to certain novel phosphine derivatives obtainable by this process and to their uses, for example in catalysis.

Alkyl and aryl phosphines are very important in transition metal chemistry as ligands that form complexes that have useful properties such as homogeneous catalysis.

Examples of the application of tertiary phosphines in catalysis include $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ otherwise known as Wilkinson's Catalyst, which catalyses the hydrogenation of alkenes, for example in the reaction.



In addition, the carbonylation of methanol to produce acetic acid or acetate esters (depending upon reaction conditions) may be catalysed by rhodium diphosphine (1,2-bisdiphenylphosphinoethane) complexes.

There is a wide range of tertiary phosphine ligands known that contain one, two or more phosphorus donor atoms that can coordinate metals to form complexes. Particularly monodentate and bidentate phosphine ligands have been studied most intensively, the former are generally cheaper and easier to obtain and use. However, the latter offer advantages in some systems due to the enhanced stability of the complexes formed and their increased steric influence on the reactions that can subsequently be made to occur on the metal complex. Tertiary phosphine ligands are also important in applications of metal phosphine complexes in other fields such as for pharmaceutical and medical diagnostic purposes. Examples include certain gold anti-arthritic

drugs and the technetium heart imaging agents. In both of these cases, bidentate phosphine ligands are used which may also contain other pendant functions such as ether groups.

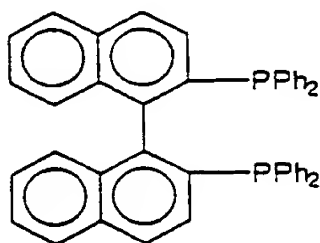
5

A feature of tertiary phosphines is their ability to carry a wide range of functionalities and for the substituent alkyl or aryl functions to be derivatised such that ancillary functions can be readily incorporated in positions both close to the phosphorus donor atom and at distances removed from it. This feature enables the phosphine ligand to be modified with considerable freedom, allowing manipulation of steric and electronic properties and the incorporation of further donor atoms of various types and with varying donor abilities. Thus stereochemical control and stabilisation of intermediates in reactions can be introduced to metal complexes and reaction systems greatly enhancing the performance of the complexes in various applications. For example, the functions on phosphorus can be designed to introduce chirality that in turn enables complexes of the chiral phosphine ligand to induce asymmetry (or chirality) into the product from achiral or prochiral substrates. An example of this is the l-Dopa synthesis with rhodium "BINAP" complexes of formula A:

25

A

30



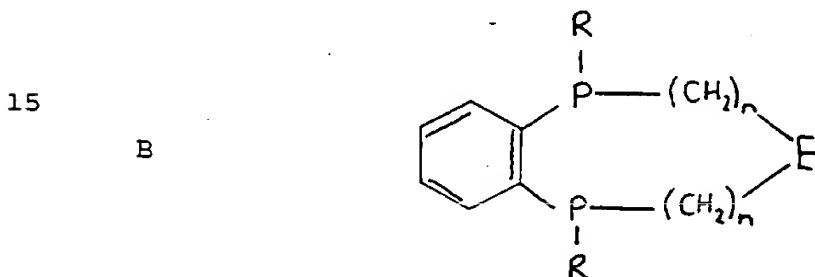
35

This variability of functionality can also be of benefit outside the direct influences on the reactivity of complexes. For example, incorporation of chosen functions can impart selective solubility (e.g. in water rather than organic solvents) or modify the complexes

formed from the phosphine ligand so as to favour lipophilicity etc. for specific applications in pharmaceutical and other biological areas as demonstrated by the use of tetrakis-ethoxyethyldiposphinoethane

5 $[(CH_3CH_2OCH_2CH_2)_2PCH_2CH_2P(CH_2CH_2OCH_2CH_3)_2]$ as a ligand for technetium in a diagnostic heart imaging agent "Myoview".

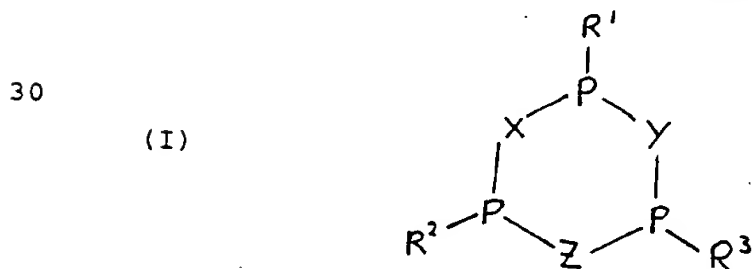
Phosphorus macrocycles containing three donor atoms have been previously reported (Kyba et al, J. Amer. Chem. Soc. (1977) 99, 8053) which are based upon the 1,2-aryl backbone connecting two of the phosphorus atoms as shown as formula B:



20 where E is O, S, NR, PR or AsR, R is alkyl or aryl and n is 2 or more. The linkages to the hetero atom E are aliphatic and of variable length. All these macrocycles were prepared by a "high dilution" method which is not stereospecific.

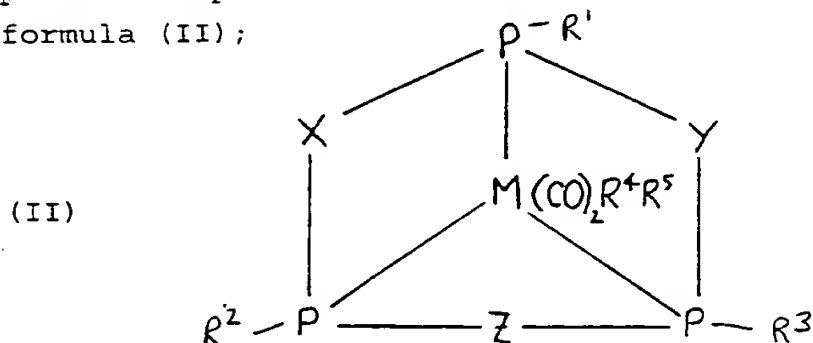
25

The present invention provides a process for the preparation of a compound of formula (I):



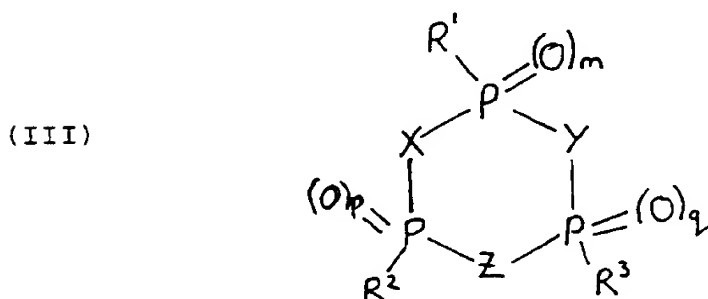
35 where R^1 , R^2 and R^3 may be the same or different and are hydrogen, or optionally substituted hydrocarbyl or optionally substituted heterocyclyl groups; and

X, Y and Z may be the same or different and are optionally substituted alkylene or arylene groups; which process comprises either (a) reacting a compound of formula (II);



where R^1 , R^2 , R^3 , X, Y and Z are as defined above, M is a metal, R^4 is halogen and R^5 is hydrogen or halogen; with a base; or optionally a metal scavenging agent such as EDTA or cyanides; or,

(b) by reducing a compound of formula (III);



where R^1 , R^2 , R^3 , X, Y and Z are as defined above, and m, p and q are 0 or 1 provided that at least one of m, p or q is 1;

and optionally thereafter changing one or more of the groups R^1 , R^2 and R^3 for other such groups. Compounds of formula (II) would be expected to adopt a chair like configuration hereinafter in particular in scheme 1 and scheme 2.

Suitable hydrocarbyl groups for R^1 , R^2 and R^3 include alkyl, alkenyl, alkynyl or aryl. They may be normal

aliphatic, chiral or contain optional substituents.

Examples of optional substituents for said hydrocarbyl or heterocyclyl groups include aryl, halo such as fluoro, chloro, bromo or iodo, haloalkyl such as trifluoromethyl, hydroxy, acyl such as acetyl, nitro, amino or mono- or disubstituted amino when the substituents include alkyl, aryl, alkenyl or alkynyl, alkoxy groups, imino, acyl, carboxy or salts, esters or amides thereof such as alkyl esters. Other optional substituents include phosphino or mono- or di-substituted phosphino when the substituents include alkyl, aryl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, amino, acyl, carboxy or salts, esters or amides thereof such as alkyl esters, phosphates or salts, phosphonates or esters, thiol, alcohol, ethers or thioethers when the substituents may be any of those above. It will be appreciated that the optional substituents may be chiral, for example, (+) or (-) menthol.

Preferably R^1 , R^2 and R^3 are hydrogen or optionally substituted alkyl such as methyl or 2-propyl or t-butyl.

Most preferably R^1 , R^2 and R^3 are all hydrogen or all alkyl, such as methyl, 2-propyl, or t-butyl.

Suitable groups X, Y and Z are optionally substituted trimethylene, tetramethylene or 1,2-phenylene, any of which may be optionally substituted by the groups listed above as potential substituents for R^1 , R^2 and R^3 groups.

Suitably the metal M is chromium, molybdenum or tungsten.

Suitably R^4 and R^5 are fluorine, chlorine, bromine or iodine, preferably chlorine. When both R^4 and R^5 are chlorine, compounds of formula (I) are liberated directly and relatively less reduction to the precursor

tricarbonyl takes place. This is believed to be due to the enhanced stability of the +2 oxidation state in the chlorides as opposed to the bromides and iodides.

5 Suitable bases for use in reaction (a) are strong bases such as alkali metal hydroxides or alkoxides, in particular sodium hydroxide.

10 The reaction is suitably effected in a solvent, in particular aqueous or alcoholic solvents such as water or ethanol, or mixtures thereof. Temperatures in the range of from 0 to 100°C, conveniently between 0 and 25°C are employed. In this case, the preferred transition metal M is molybdenum.

15 Reduction of compounds of formula (III) can be carried out using standard methods, for example with lithium aluminium hydride or trichlorosilane according to established procedures (see "Organic Phosphorus
20 Compounds", Volume 1, by GM Kosolapoff and C Maier, J Wiley, New York 1972).

25 As used herein, the term 'alkyl' includes straight or branched chain alkyl groups, suitably of from 1 to 10 carbon atoms. Similarly the terms "alkenyl" and "alkynyl" refer to unsaturated straight or branched chains, for example of from 2 to 10 carbon atoms. The term 'aryl' includes aromatic rings such as phenyl or naphthyl and which may carry further substituents such as
30 halogens (F, Cl, Br, I), ethers, amines, phosphines, carboxy or salts or esters or amides, sulphonate or salts or esters, phosphate or phosphonate or salts or esters. The terms "alkylene" and "arylene" refer to divalent alkyl chains or aryl rings respectively. In addition the
35 term "heterocyclyl" includes rings containing for example up to 10 ten ring atoms, up to four of which may be selected from oxygen, sulphur or nitrogen.

Reaction (a) above provides a high yielding process which is much easier to carry out than prior art processes for the preparation of tertiary phosphine macrocycles. Yields of from 75% to quantitative yields have been achieved using this process.

Furthermore, compounds obtained using reaction (a) above are stereospecific. In particular, all three lone pairs of electrons on the phosphorus atoms are on the same side of the molecule. These compounds are known as syn-syn isomers.

This is the first time such stereospecific tertiary phosphine derivatives have been prepared and these compounds form a further aspect of the invention.

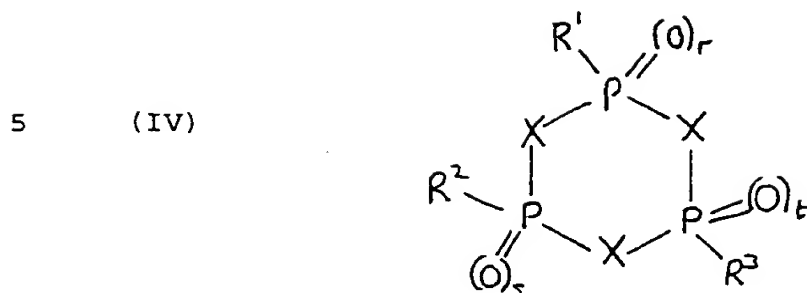
Thus the invention further provides a compound of formula (I), wherein R^1 , R^2 , R^3 , X, Y and Z are as defined above and wherein all lone pairs are orientated on the same side of the ring structure.

The syn-syn isomers can be converted to syn-anti isomers by heating or by deprotonating (with base) the syn-syn isomers (free of metal) where $R=H$ followed by reprotonation, or by alkylating the syn-syn isomer where $R=H$ with alkyl halides, or by hydrophosphination (insertion of alkene in the P-H bond).

The syn-syn isomer where R-isopropyl and the phosphorus atoms are linked by trimethylene is converted to syn-anti by heating in mesitylene solvent at 156°C. The half-life for conversion is 20 hours.

A further preferred group of compounds of formula (I) are those where X, Y and Z are all the same. This is the first time that such compounds have been prepared. Thus in a further aspect, the invention provides a compound of

formula (IV) :



10 where R^1 , R^2 , R^3 , and X are as defined above and r , s and t are independently selected from 0 or 1.

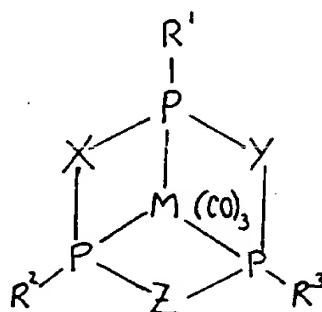
Symmetrical compounds of formula (II) are advantageous when such compounds are used in the subsequent synthesis of metal compounds derived from the free macrocycles and in the minimisation of unwanted isomeric products of the metal complexes prepared and of the macrocycles themselves. Thus, they simplify the coordination chemistry of derived complexes which are also easier to study, analyse, purify and isolate due to the reduced complexity of the derived complexes and the reduced likelihood of obtaining mixture of isomers. They also simplify the properties of the derived complexes and maximise the likelihood of the macrocycle binding to only one metal atom with all three phosphorus donors, hence minimising other possible interactions and coordination modes (eg such as a bridging configuration with two phosphorus atoms bonded to one metal and one to another which could lead to polymeric, intractable materials).

30 The optional replacement of one group R^1 , R^2 or R^3 with other such groups may be carried out by the skilled chemist using conventional methods. For instance, a range of functional groups may be incorporated either directly onto the phosphorus atom or within substituents in the group using conventional techniques.

35

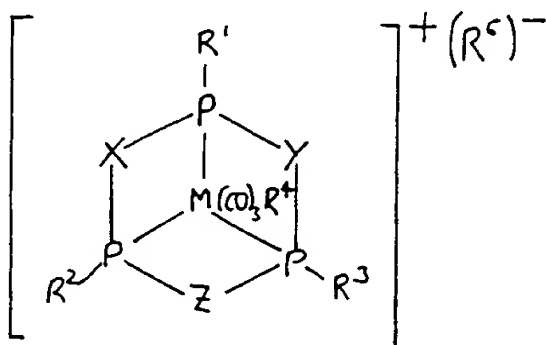
In one such reaction, a compound of formula (I) wherein R^1 , R^2 and R^3 are all hydrogen are alkylated. If present, the above-mentioned stereospecificity may however be altered at this stage and the alternative isomer or tritertiary phosphine macrocycle (i.e. with two lone pairs pointing in one direction away from the plane of the macrocycle and one lone pair pointing in the other direction) may be obtained.

Compounds of formula (II) are suitably prepared by reaction of a compound of formula (V):



where R^1 , R^2 , R^3 , M , X , Y and Z are as defined above; with a halogenating agent, such as halogen for example chlorine. Suitable reactions conditions for the halogenation would be apparent to the skilled chemist.

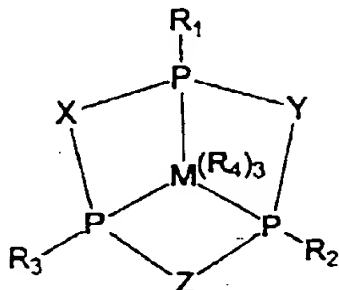
This reaction may give rise initially to a salt of the metal complex of formula (VI) in formal oxidation state +2:



where R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , M, X, Y and Z are as defined above and R^6 is halide ion. Salts of formula (VI) are typically contaminated with neutral dihalide complex and
 5 can be converted quantitatively to the compound of formula (II) where R^5 is halide by stirring as a suspension or solution in a suitable solvent such as dichloromethane or ethanol.

10 Depending upon the nature of the metal M and the substituents R^1 , R^2 and R^3 ; a compound of formula (V) may react with halogens (chlorine, bromine or iodine) to give a trihalide metal complex of formula (VIb) where R^4 is
 15 halide and where the metal is in oxidation state +3 and from which the macrocycle may also be liberated stereospecifically (as the syn-syn isomer) to give a compound of formula (I) and by the same method as
 20 described previously (example 11) by action of base (such as sodium hydroxide or alkoxide) or metal scavenging agent (such as EDTA or cyanide).

(VIb)



30 Compounds of formula (V) where R^1 , R^2 and R^3 are all hydrogen may be converted to the corresponding alkyl derivatives at this time using the procedures described by Coles et al., J. Chem Soc. Dalton Transactions, (1995) 1139.

35

Suitable compounds of formula (V) where X, Y, and Z are C_3H_6 have been identified by their analytical data. Examples are given in the table below.

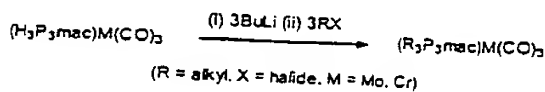
TABLE NMR, IR and Analytical Data for $[M(CO)_3cyclo-(RPC_3H_6)_3]$

Complex / Method	$\delta^{31}P^a$	$\nu(CO)^b$	%C found (calc)	%H found (calc)
$[Mo(CO)_3cyclo-((CH_3)_2CHPC_3H_6)_3] / A$	10.1	1915, 1813	47.6 (48.3)	7.80 (7.40)
$[Mo(CO)_3cyclo-(TMSMPC_3H_6)_3]^c / A$	3.5	1923, 1828	42.2 (43.6)	8.15 (7.30)
$[Mo(CO)_3cyclo-(CH_3PC_3H_6)_3] / A$	-8.6	1920, 1827	40.1 (40.5)	5.65 (6.15)
$[Mo(CO)_3cyclo-(C_6H_5CH_2PC_3H_6)_3] / A$	2.6	1922, 1821	58.9 (58.2)	5.86 (5.99)
$[Mo(CO)_3cyclo-(C_3H_5PC_3H_6)_3] / A$	-1.4	1926, 1834	47.6 (46.5)	6.00 (6.40)
$[Mo(CO)_3cyclo-(CH_3CH_2PC_3H_6)_3] / B$	4.4	1918, 1815	44.9 (45.0)	6.79 (7.51)
$[Mo(CO)_3cyclo-((CH_3)_2CHCH_2PC_3H_6)_3] / B$	5.2	1920, 1828	50.2 (50.2)	7.89 (8.33)
$[Cr(CO)_3cyclo-(CH_3PC_3H_6)_3] / A$	16.4	1911, 1813	45.1 (45.0)	6.89 (6.75)
$[Cr(CO)_3cyclo-(CH_3CH_2PC_3H_6)_3] / B$	23.6	1911, 1813	48.2 (48.9)	7.06 (7.47)
$[Cr(CO)_3cyclo-((CH_3)_2CHCH_2PC_3H_6)_3] / B$	23.9	1911, 1822	55.0 (54.8)	8.32 (8.55)
$[Cr(CO)_3cyclo-(CH_3OC_3H_6PC_3H_6)_3] / B$	22.2	1911, 1806	49.8 (50.2)	8.09 (7.84)
$[Cr(CO)_3cyclo-(C_2H_5OC_2H_4PC_3H_6)_3] / B$	20.9	1908, 1813	50.2 (50.2)	7.64 (7.84)
$[Cr(CO)_3cyclo-(NH_2C_3H_6PC_3H_6)_3] / B$	22.1	1911, 1806	47.2 (47.6)	7.84 (7.93)
$[Cr(CO)_3cyclo-(CH_3SC_3H_6PC_3H_6)_3] / B$	22.3	1904, 1813	46.5 (46.3)	7.25 (7.26)
$[Cr(CO)_3cyclo-(Ph_2PC_3H_6PC_3H_6)_3] / B$	22.5 ^d	1918, 1822	67.3 (66.0)	6.60 (6.37)

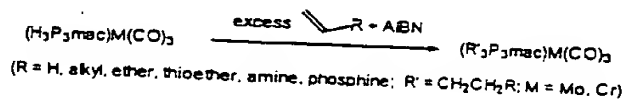
a) δ ppm relative to H_3PO_4 ($\delta = 0$); b) Hz; c) TMSM = Me_3SiCH_2 ; d) Nujol mull; e) -17.4 for pendant phosphine.

The macrocycle complexes in the Table may be prepared by either of the following methods.

Method A:

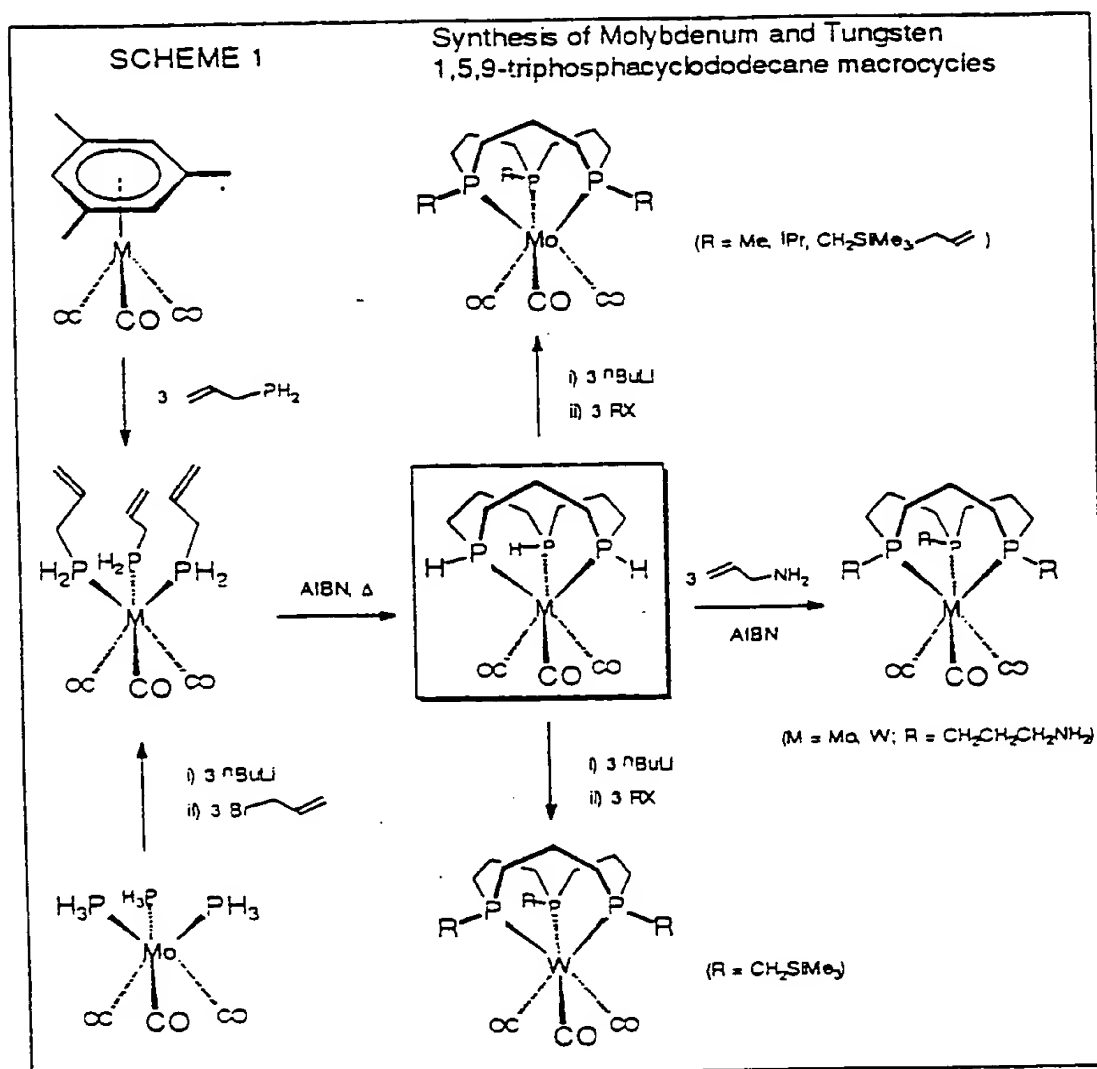


Method B:



A typical scheme for the preparation of a compound of formula (V) is set out in Scheme 1 below.

5

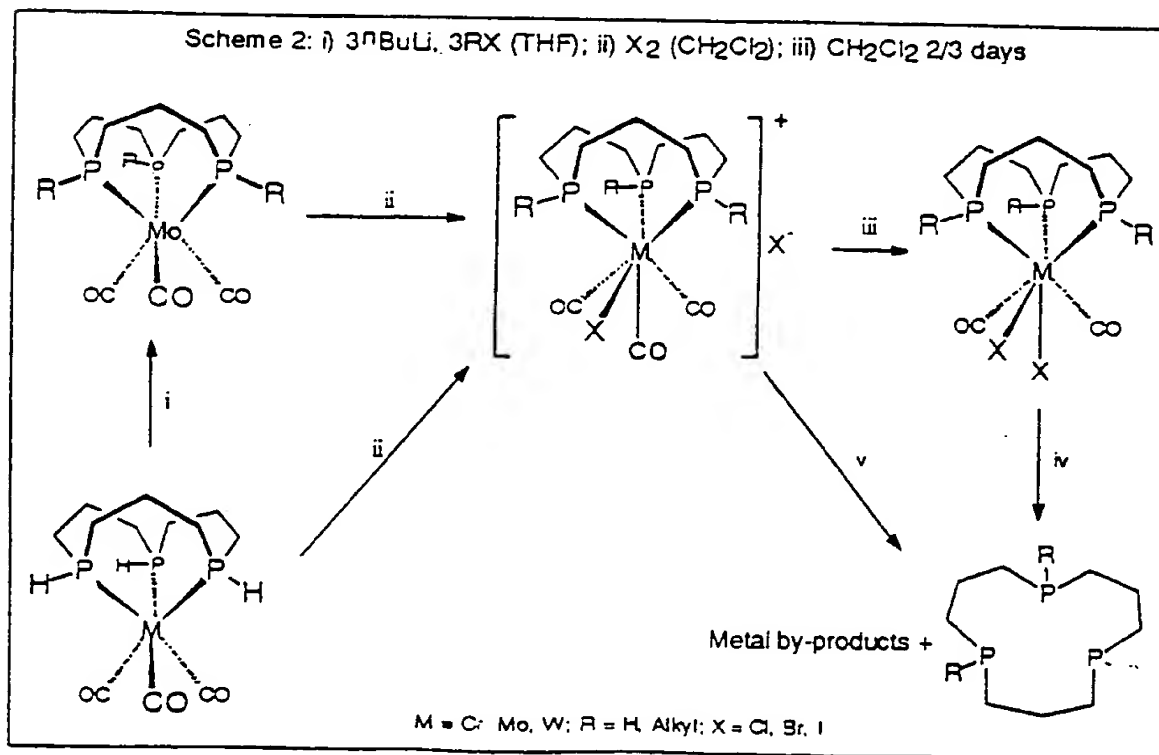


Compounds of formula (III) above are novel and form a further aspect of the invention. They may be useful in their own right as metal scavengers.

- 5 Compounds of formula (III) as well as compounds of formula (IV) where r , s and t are 1 are suitably prepared by oxidation of a compound of formula (V) as defined above.
- 10 Suitable oxidising agents for use in the reaction include hydrogen peroxide, oxygen or ozone. The reaction is suitably effected in a solvent such as an organic solvent, for example toluene, at moderate temperatures, for example of from 0 to 100°C, depending upon the nature
- 15 of the oxidising reagent and the solvent employed. A particularly suitable metal ion M in this case is chromium.

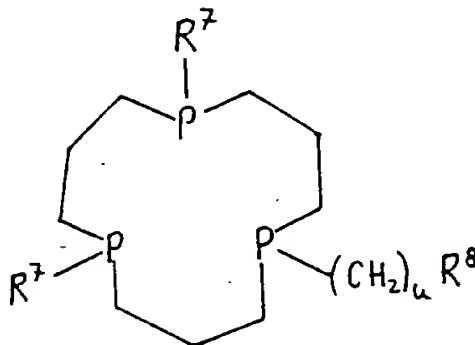
Some compounds of formula (V) are known compounds and may be prepared using published techniques (Coles et al., supra). A particularly preferred route for the preparation of compounds of formula (I) is illustrated using preferred trimethylene set out in Scheme 2 below.

25



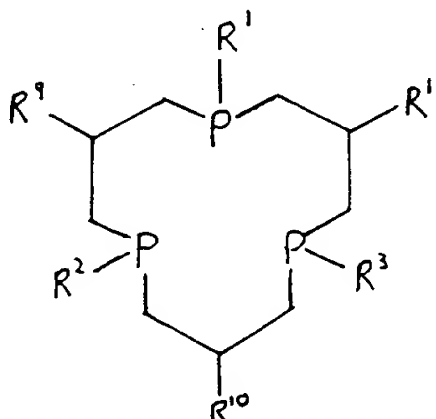
A feature of this scheme is that the alkylation reactions from the secondary phosphine macrocycles to the tertiary phosphine macrocycles are stepwise. This enables selective incorporation of substituents on phosphorus and the potential for incorporation of other functions on only one phosphorus atom (or two) for example as in Formula (VII):

(VII)



where R^7 and R^8 are various groups as set out above for R^1 , R^2 or R^3 and can contain hetero atoms and $u \geq 1$. In addition, it is possible by this route to prepare triphosphorus macrocyclic ligands with functions on the trimethylene bridges between the phosphorus atoms by starting with, and cyclising, the appropriate primary alkenyl phosphine metal complex of formula (VIII):

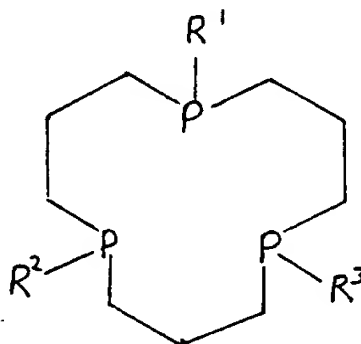
(VIII)



where R^1 , R^2 and R^3 are as defined above and R^9 , R^{10} and R^{11} are for instance optical substituents as described above. These functions can also include other heteroatoms and organic functions. This route is also applicable to bridging functions other than the

trimethylene unit, e.g. by cyclising the butenylphosphine complexes (analogous to the allylphosphine complexes), the fifteen membered triphosphorus macrocycle with four carbon bridges between the phosphorus atoms can be prepared of formula IX:

(IX)



where R^1 , R^2 and R^3 are as defined above. This macrocyclic system may also be derivatised either at phosphorus or on the backbone linking the phosphorus atoms. By appropriate choice of the alkenylphosphine, the functions appended to the backbone linkages can be placed selectively in various positions (i.e. can be adjacent to or more distant from the phosphorus atoms).

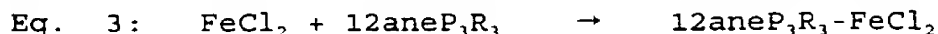
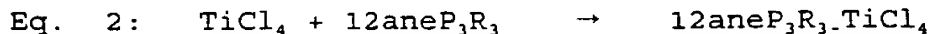
The method of the invention provides a means of liberation of the free, uncoordinated macrocyclic ligands. This has never before been achieved and allows the ligands to be coupled to (in principle) any other metal and for other purposes where the free uncoordinated macrocycle is required (e.g. as a scavenging or complexing agent).

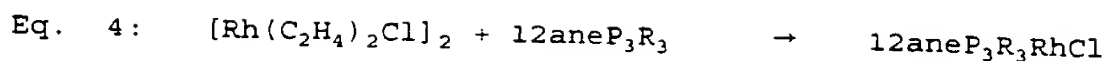
Compounds of formula (I) potentially applicable in a number of ways principally because the enhanced stability of complexes formed from the macrocycle (over that of mono and bidentate ligands) will be of great value. For example, catalyst degradation reactions (which are amongst the major problems encountered in homogeneous catalysis with monodentate phosphines) can be inhibited or even completely stopped and metabolism of agents for

biological and medical use can also be inhibited allowing the drug to reach the desired site of activity more reliably.

5 Compounds of formula (I) and (II) may be used to make a wide range of metal complexes for catalyst use. Examples of metals which may be included in such complexes include transition elements in the Fe, Co and Ni triads, of use in catalytic hydrogenations and carbonylations; metals of
10 the Cu triad, for the influence on oxidation and reduction behaviour that may be of interest in the modelling of metalloenzymes, metals in the Ti and V triads for use in alkene oligomerisations and polymerisations and metals in the V, Cr, and Mn triads
15 for the investigation of other reactions of alkenes such as alkene metatheses. Essentially, any catalytically useful metal (of which many are known) may be complexed with the free phosphine compound. Further examples include tin, nickel or lanthanides such as ytterbium and
20 lutetium. Since the alkyl/aryl substituent R^1 , R^2 or R^3 on the phosphorus atoms can be chiral, this may influence catalytic and stoichiometric reactions of prochiral substrates and so give rise to catalysts useful in chiral induction (e.g. in catalytic hydrogenations). This
25 feature of chirality may also be used in catalytic polymerisation and oligomerisation reactions in controlling tacticity and number average molecular weights in the polymer/oligomer products. It has been found that the macrocycles may be reacted with a variety
30 of metal compounds and in a range of solvents, whereby new macrocycle complexes are readily prepared. Examples are in Equations 2, 3, and 4. These procedures can in principle be applied to the preparation of $12aneP_3R_3$ complexes of any metal.

35





Thus the invention further provides a catalyst which comprises a complex containing a compound of formula (I) as hereinbefore defined.

The following Examples illustrate the invention.

EXAMPLE 1

1) Preparation of 1,5,9-tris (2-propyl) triphosphacyclododecane [cyclo-({CH₃})₂CHPC₃H₆)₃] (1)

a. A suspension of [MX₂(CO)₂cyclo-({CH₃})₂CHPC₃H₆)₃] (0.30 mmol; M=Mo, W; X = Cl, Br, I) in ethanol (30 cm³) was stirred at room temperature for 16 hours. The mixture was cooled to 0°C and a large excess of NaOH pellets (>1.0g) added. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for a further 4 hours. The solvent was removed in vacuo to give an oily grey residue. The mixture was cooled to 0°C and H₂O (30 cm³) was added and the mixture allowed to warm to room temperature and stirred for 1 hour. The product was extracted with petroleum ether 40-60° (3 x 50 cm³). The combined organic phases were dried over MgSO₄ overnight. The MgSO₄ was removed by filtration and the solvent removed in vacuo to give (1) as a white solid (0.22 mmol, 75%).

b. A solution of [MX₂(CO)₂cyclo-({CH₃})₂CHPC₃H₆)₃] (0.30 mmol; M=Mo, W; X = Cl, Br, I) and KCN (>1.0g) in dimethylsulphoxide (50 cm³) was heated to 100°C for 2 hours.

The mixture was allowed to cool and solvent removed in vacuo and the product was extracted in petroleum ether 40-60°C (3 x 50 cm³). The combined organic phase was

washed with degassed water (2 x 50 cm³) and dried with MgSO₄. The solvent was removed in vacuo to give (1) as a white solid (0.12 mmol, 40%).

5 NMR spectroscopy data (in CDCl₃ solution); ³¹P{¹H} NMR - 19.8 p.p.m. (s); ¹H NMR 1.74 ppm (br m, PCH₂CH₂), 1.56 p.p.m. (7 line m, PCH), 1.42 p.p.m. (br m PCH₂), 0.99 ppm (dd, ³J_{PH} & ¹J_{HH} = 15 & 7 Hz, CH₃); ¹³C{¹H} NMR 25.7 p.p.m. (dd, ¹J_{PC} = 17, ³J_{PC} = 8 Hz, PCH₂), 24.3 ppm (D, ¹J_{PC} = 8 Hz, PCH), 19.6 ppm (s, CH₃), 19.4 ppm (br s, PCH₂CH₂).
10 Mass Spec data (selected); 349 (M⁺, 9% 305 (M-(C₃H)₇)⁺ 38 %), 263 (M-C₃H₇)₂⁺, 35%, 219 (M-(C₃H₇)₃⁺, 27 %), 132 CH₂P(CH₂)₃PCH₂, 96%, 103 (p(CH₂)₃P, 100%). M.p. 114.8-115.3°C.

15

c. A solution of [Mo(CO)₃cyclo-({CH₃)₂CHCPC₃H₆)₃] (0.30mmol) in 1,1,1-trichloroethane (50cm³) was heated to 75°C and a solution of X₂ (0.30mmol, X = Br, I) in 1,1,1-trichloroethane (50cm³) was added dropwise over 1h. The
20 mixture was then heated at reflux temperature for 16h. The mixture was allowed to cool to room temperature and solvent removed in vacuo to give an oily, orange brown (for X = Br) or purple-brown (X = I) residue. A suspension of this residue in ethanol (30cm³) was stirred
25 at room temperature for 16h. The mixture was cooled to 0°C and a large excess of NaOH pellets (> 1.0g) added. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for a further 4h. The solvent was removed in vacuo to give an oily grey residue. The mixture was
30 cooled to 0°C and deoxygenated H₂O (30cm³) was added and the mixture allowed to warm to room temperature and stirred for 1h. The product was extracted with petroleum ether 40-60°C (3 x 50cm³). The combined organic phases were dried over MgSO₄ overnight. The MgSO₄ was removed by
35 filtration and the solvent removed in vacuo to give (1) as a white solid (45%).

d. An identical method to (c) was employed with 1,1,2-trichloroethane rather than 1,1,1-trichloroethane used as solvent. However, the reaction was not stereospecific and a mixture of isomers of (1) were formed.

EXAMPLE 2

Preparation of 1,5,9-tris(trimethylsilylmethyl)triphosphacyclododecane [cyclo- $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{PC}_3\text{H}_6)_3$] (2)

The method of Example 1 was used but with $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{cyclo}-(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{PC}_3\text{H}_6)_3]$ as the starting material.

NMR spectroscopy data; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-41.3 ppm. (s); ^1H NMR 1.71 ppm (6 line m, PCH_2CH_2), 1.41 ppm (m, PCH_2CH_2), 0.56 ppm (d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, PCH_2Si), 0.06 ppm (s, Si CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 30.2 ppm (dd $^1\text{J}_{\text{PC}} = 17$ Hz $^3\text{J}_{\text{PC}} = 9$ Hz, PCH_2CH_2), 19.1 ppm (t, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6$ Hz, PCH_2CH_2), 13.4 ppm (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 29$ Hz, PCH_2Si), 0.8 ppm (s, Si, CH_3).

EXAMPLE 3

Preparation of 1,5,9-tris(methyl)triphosphacyclododecane [cyclo- $\text{CH}_3\text{PC}_3\text{H}_6)_3$] (3)

The identical method of Example 1 was used but with $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{cyclo}-(\text{CH}_3\text{PH}_3\text{H}_6)]$ as the starting material. NMR spectroscopy data; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-45.7 ppm.

EXAMPLE 4

Preparation of 1,5,9-tris (benzyl)triphosphacyclododecane [cyclo- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PC}_3\text{H}_6)_3$] (4)

The identical method of Example 1 was used but with $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{cyclo}-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PC}_3\text{H}_6)_3]$ as the starting material. NMR spectroscopy data; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-28.4 ppm.

EXAMPLE 5

Preparation of 1,5,9-tris(allyl)triphosphacyclododecane [cyclo- $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PC}_3\text{H}_6)_3$] (5)

The method of Example 1 was used but with
 $\{\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{cyclo}-(\text{C}_3\text{H}_5\text{PC}_3\text{H}_6)_3)\}$ as the starting material.
 NMR spectroscopy data; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-36.7 ppm.

5 EXAMPLE 6

Preparation of 1,5,9-tris(ethyl)triphosphacyclododecane
 $[\text{cyclo}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PC}_3\text{H}_6)_3]$ (6).

10 The identical method of Example 1 was used but with
 $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2\text{cyclo}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PC}_3\text{H}_6)_3]$ as starting material.

15 NMR spectroscopy data; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR -31.7 ppm(s); ^1H NMR
 1.72 ppm (7 line m, PCH_2CH_3), 1.52 ppm (7 line m, PCH_2CH_2)
 1.36 ppm (7 line m, PCH_2CH_2), 1.02 ppm (dt, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 16 Hz &
 $^2\text{J}_{\text{HH}}$ 8Hz, PCH_2CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 27.7 ppm (dd, $^1\text{J}_{\text{PC}}$ 17Hz & $^3\text{J}_{\text{PC}}$
 9Hz, PCH_2CH_2), 19.2 ppm (m, PCH_2CH_2), 19.0 ppm (d, $^1\text{J}_{\text{PC}}$
 14Hz, PCH_2CH_3), 10.1 ppm (d, $^2\text{J}_{\text{PC}}$ 8Hz, PCH_2CH_3). Mass spec
 data (selected) 306 (M^+ , 8%), 277 ($\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5^+$, 100%).

20 EXAMPLE 7

Preparation of 1,5,9-tris(2-butyl)triphosphacyclododecane
 $[\text{cyclo}-((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{PC}_3\text{H}_6)_3]$ (7).

25 The identical method of Example 1 was used but with
 $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2\text{cyclo}-((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{PC}_3\text{H}_6)_3]$ as starting material.

30 NMR spectroscopy data; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR -40.8 ppm (s); ^1H NMR
 1.70 ppm (7 line m, PCH_2CH_3), 1.52 ppm (7 line m, PCH_2CH)
 1.37 ppm (7 line m PCH_2CH_2), 1.27 ppm (dd, $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 7Hz & $^2\text{J}_{\text{HH}}$
 3Hz, PCH_2CH), 0.95 ppm (d, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 3Hz, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 37.0
 ppm (d, $^1\text{J}_{\text{PC}}$ 12Hz, PCH_2CH), 27.5 ppm (dd, $^1\text{J}_{\text{PC}}$ 16Hz & $^3\text{J}_{\text{PC}}$
 9Hz, PCH_2CH_2), 26.3 ppm (d, $^2\text{J}_{\text{PC}}$ 9Hz, PCH_2CH), 24.3 ppm (d,
 $^3\text{J}_{\text{PC}}$ 9Hz, CH_3) 19.2 ppm (dd, $^2\text{J}_{\text{PC}}$ 8Hz & 6Hz, PCH_2CH_2). Mass
 spec data (selected) 391 (M^+ , 15%), 333 ($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9^+$, 100%).

35

EXAMPLE 8

Preparation of macrocycle phosphonium salt [cyclo-

$(R\{H\}PC_3H_6)_3]^{3+}$ R = 2-propyl (8) trimethylsilylmethyl (9), methyl (10), benzyl (11), allyl (12)).

5 To a cooled (-20°C) solution of cyclo- $(R\{H\}PC_3H_6)_3$ in diethyl ether (30 cm^3), a dried stream of HCl gas in nitrogen was bubbled through the solution, immediately forming a white precipitate. When formation of the white precipitate had ceased, addition of HCl was stopped and
10 nitrogen was bubbled through the solution to purge the solution of excess HCl. The white product was filtered off and washed with diethyl ether ($3 \times 10\text{ cm}^3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR data (in CDOD_3)

R = (8) 2 propyl, 21.1 ppm
15 (9) trimethylsilylmethyl, 6.0 ppm
(10) methyl - 0.50 ppm
(11) benzyl - 14.3 ppm
(12) allyl - 6.1 ppm
(13) isobutyl, 4.0 ppm
20 (14) ethyl, +13.1
(15) methoxypropene, +12.5
(16) ethoxyethene, +10.7

25 Preparation of Trisecondary-trihydrochloride (17).

To degassed aqueous hydrochloric acid (10 cm^3 , 10 M) was added 1,5,9-triphosphacyclododecane (0.30 mmol) at ambient temperature and the mixture stirred (2 hours), during which time the aqueous insoluble trisecondary
30 phosphine had dissolved. The colourless solution was evaporated to dryness in vacuo leaving a white solid which was washed with diethyl ether and identified by ^{31}P NMR spectroscopy, yield: quantitative; δ_p (CD_3OD , 360.13 MHz), -23.7(t) ($^1J_{\text{PH}} = 522\text{ Hz}$).

35

EXAMPLE 9

Preparation of macrocycle phosphine oxides [cyclo-

$R\{O\}PC_3H_6)_3]$ ($R = 2\text{-propyl (18) trimethylsilylmethyl (19), methyl (20), benzyl (21), allyl (22)}$).

5 a. A solution of cyclo- $(RPC_3H_6)_3$ in toluene (20 cm^3) was left exposed to air for 2 weeks.

10 For $R=H$ (23); $+31.3\text{ }^1J_{PH} = 453$; ethyl (24) $+40.3$; syn-anti ethyl (25), $+42.9(t)$, $+38.3(d)$ ($^4J_{p-p} = 60\text{ Hz}$); isobutyl (26), 46.5 ; methoxypropene (27), 43.1 ; ethoxyethyl (28), $+40.3$; syn-anti methyl (29), $+46.6(t)$, $+40.6(d)$ ($^4J_{p-p} = 66\text{ Hz}$); syn-anti t -butyl (30), $+65.0(t)$, $+58.6(d)$ ($^4J_{p-p} = 65\text{ Hz}$); for $R = \text{allyl}$: 31.7 , $R = \text{benzyl}$: 44.8 .

15 b. A solution of $[Mo(CO)_3\text{cyclo-}(RPC_3H_6)_3]$ (0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (30 cm^3) was cooled to $0^\circ C$ and a stream of ozone in air (approx. 5%) was bubbled through the solution for 10 mins. Nitrogen was bubbled through the solution to purge the solution of ozone and then solvent was removed in vacuo to give an off-white solid. A suspension of this
20 product in ethanol (30 cm^3) was stirred at room temperature for 16 hours. The mixture was cooled to $0^\circ C$ and a large excess of NaOH pellets ($>1.0g$) added. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for a further 4 hours. Solvent was removed in
25 vacuo to give an oily grey residue. The mixture was cooled to $0^\circ C$ and H_2O (30 cm^3) was added and the mixture allowed to warm to room temperature and stirred for 1 hour. The product was extracted with petroleum ether $40\text{-}60^\circ C$ ($3 \times 50\text{ cm}^3$). The combined organic phases were
30 dried over $MgSO_4$ overnight. The $MgSO_4$ was removed by filtration and the solvent removed in vacuo to give cyclo- $(R\{O\}PC_3H_6)_3$ as a white solid.

35 c. A solution of $[Mo(CO)_3\text{cyclo-}RPC_3H_6)_3]$ (0.10 mmol) in toluene (30 cm^3) was refluxed with H_2O_2 solution (30% w/v) for 48 hours. During this time a blue solid was formed. Solvent was removed in vacuo to give a blue solid. A

suspension of this product in ethanol (30 cm³) was stirred at room temperature for 16 hours. The mixture was cooled to 0°C and a large excess of NaOH pellets (>1.0g) added. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for a further 4 hours. Solvent was removed in vacuo to give an oily grey residue. The mixture was cooled to 0°C and H₂O (30 cm³) was added and the mixture allowed to warm to room temperature and stirred for 1 hour. The product was extracted with petroleum ether 40-60° (3 x 50 cm³). The combined organic phases were dried over MgSO₄ overnight. The MgSO₄ was removed by filtration and the solvent removed in vacuo to give cyclō (R{O}PC₃H₆)₃ as a white solid. For R = 2-propyl, δ ³¹P=54.3 ppm, selected mass spectral data, 397 amu (M⁺, 20%); for R = trimethylsilylmethyl, δ ³¹P = 46.0 ppm.

EXAMPLE 10

1,5,9-triphosphacyclododecane was liberated from the Cr(II) precursor complex (CrX₂(CO)₂cyclo-(HPC₃H₆)₃) (x = Cl, Br, I) using methods similar to those described for the molybdenum complexes above. Thus, stirring a suspension of [CrX(CO)₃cyclo-(HPC₃H₆)₃]X in ethanol dichloromethane, or similar halogenated solvent results in the conversion into the neutral dihalo complex. This mixture was then treated with aqueous sodium hydroxide and stirred until digestion (of the Cr(II) complex was complete, typically 12h) and extracted with diethyl ether. The organic phase was separated, dried (MgSO₄) and evaporated to give the free macrocycle product (1,5,9-triphosphacyclododecane) as a colourless greasy solid in 40% yield. NMR spectroscopy data (in CDCl₃ solution); ³¹P{¹H} NMR -83.4ppm, s, ¹J_{PH} = 203 Hz); ¹H NMR 1.85 ppm (m, PCH₂CH₂), 1.65 ppm (m, PCH₂), 2.89 ppm (m, PH); ¹³C{¹H}NMR 24.4 ppm (s, PCH₂CH₂) 18.9 ppm (dd. PCH ¹J_{PC} = 11 Hz, ³J_{PC} = 8 Hz). IR spectroscopy (selected): 2277 cm⁻¹ (V_(PH)). Mass spectrum: 221 amu (M⁺).

EXAMPLE 11

Preparation of 1,5,9-tris(methoxypropene)triphosphacyclododecane [cyclo-{MeOCH₂CH₂CH₂}₃PC₃H₆]₃] (31)

5

To a solution of [Cr(CO)₃cyclo-{MeOCH₂CH₂CH₂}₃PC₃H₆]₃] 2.0 g, 3.5 mmol) in CH₂Cl₂ (50 cm³) was passed Cl₂ gas over a period of 5 minutes until the blue-violet colour appeared. The reaction mixture was stirred for a further 4 hours, and the solvent was removed in vacuo to give a blue solid, which was washed with light petroleum and recrystallised from CH₂Cl₂ affording [CrCl₃cyclo-{MeOCH₂CH₂CH₂}₃PC₃H₆]₃] as blue prisms (1.79 g, 86%).

10

15

20

25

30

35

A suspension of [CrCl₃cyclo-{MeOCH₂CH₂CH₂}₃PC₃H₆]₃] (1.79 g, 3 mmol) in ethanol (30 cm³) was cooled to 0°C and a large excess of NaOH pellets (>1.0 g) added. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for a further 4 hours. The solvent was removed in vacuo to give an oily grey residue. The mixture was cooled to 0°C, H₂O (30 cm³) added, and the mixture allowed to warm to room temperature and stirred (1 hour). The product was extracted into petroleum ether (b.p. 40-60°C, 3 x 50 cm³). The combined organic phases were dried (MgSO₄, 8 hours), filtered, and the solvent removed in vacuo to give (31) as a white, waxy solid (1.04 g, 2.4 mmol, 80% based on chromiumtrichloride) which was soluble in all common organic solvents and may be crystallised from aliphatic hydrocarbons. The macrocycle was liberated in similar yields from the analogous bromo complex using the same method.

NMR spectroscopic data (in CDCl₃ solution); ³¹P{¹H} NMR - 39.5 p.p.m.(s); ¹H NMR 3.34 ppm (t, ²J_{HH}=7 Hz) OCH₂CH₂CH₂, 3.26 ppm(s) OCH₃ 1.69(m) PCH₂CH₂CH₂, 1.58 ppm (q, ³J_{HH}=²J_{PH}=8 Hz) PCH₂CH₂CH₂O, 1.35 ppm(m,br) PCH₂CH₂CH₂P, PCH₂CH₂CH₂O; ¹³C{¹H} NMR 73.4 ppm(d, ³J_{CP}=13 Hz) OCH₂CH₂CH₂, 58.4 ppm(s)

OCH₃, 29.5 ppm (d, ¹J_{CP}=14 Hz) PCH₂CH₂CH₂O, 27.1 ppm (dd, ¹J_{CP}=14 Hz, ³J_{CP}=9 Hz) PCH₂CH₂CH₂, 23.2 (d, ²J_{CP}=7 Hz) PCH₂CH₂CH₂O, 19.2 ppm (t, ²J_{CP}=7 Hz) PCH₂CH₂CH₂P. Mass spec data (selected); 438 (M⁺ 20%), 365 {[M-(MeOC₃H₆)]⁺ 100%}. m.p. ca. 14°C.

EXAMPLE 12

Preparation of 1,5,9-tri(ethoxy-ethene)triphosphacyclododecane [cyclo-{EtOCH₂CH₂}₃PC₃H₆]₃. (32)

The identical method of example 9 was used but with [Cr(CO)₃cyclo-{EtOCH₂CH₂}₃PC₃H₆]₃ as the starting material.

NMR spectroscopic data (in CDCl₃ solution); ³¹P{¹H} NMR 42.0 p.p.m.(s); ¹H NMR 3.72 ppm (t, ²J_{HH}=7 Hz) OCH₂CH₂, 3.45 ppm (q, ²J_{HH}=7 Hz) OCH₂CH₃, 1.90 ppm (m,br) PCH₂CH₂O, 1.65 ppm(m) PCH₂CH₂, 1.46 ppm(m) PCH₂CH₂, 1.10 (t, ²J_{HH}=7 Hz) OCH₂CH₃; ¹³C{¹H} NMR 65.2 ppm(s) OCH₂CH₂, 64.1 ppm(s) OCH₂CH₃, 32.8 ppm(cm) OCH₂CH₂, 27.5 ppm (dd, ¹J_{CP}=14 Hz, ³J_{CP}=9 Hz) PCH₂CH₂, 18.4 ppm(cm) PCH₂CH₂, 14.0 ppm(s) OCH₂CH₃. Mass spec data (selected); 438 (M⁺ 30%), 365 {[M-(MeOC₃H₆)]⁺ 100%}. m.p. ca. 16°C.

EXAMPLE 13

Preparation of syn, anti-1,5,9-trimethyl 1,5,9-triphosphacyclododecane [cyclo-{(CH₃PC₃H₆)₃]. (33)

To a cooled (-78°C) solution of 1,5,9-triphosphacyclododecane (0.30 mmol) in tetrahydrofuran (thf) (20 cm³) was added a solution of n-BuLi (0.9 mmol) in hexane (1 cm³) dropwise and the mixture allowed to warm slowly to -20°C. The mixture was then recooled to -78°C and RX [0.90 mmol, MeI was added dropwise. The mixture was allowed to warm slowly to room temperature and then stirred for 30 minutes. The solvent was removed

in vacuo to give a pale coloured oil that was dissolved in CH_2Cl_2 (30 cm^3), and passed through a short silica column (5 cm) with CH_2Cl_2 as eluant. Evaporation in vacuo gave the desired product which was then recrystallised from petroleum ether at -20°C (yield: 80-90%).

NMR spectroscopic data (in CDCl_3 solution); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-38.3 (t) -49.5 (d) p.p.m. ($^4J_{\text{PP}}=39 \text{ Hz}$); ^1H NMR 1.82 ppm (m) PCH_2CH_2 , 1.63 ppm (m) PCH_2CH_2 , 0.98 ppm (s,br) PCH_3 , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 25.5 ppm (m,br) PCH_2CH_2 , 18.9 ppm (m,br) PCH_2CH_2 , 8.6 ppm (d, $^1J_{\text{PC}}=16 \text{ Hz}$) PCH_3 . IR (neat thin film): 2966s, 2924s, 2854m, 1447m, 1412m, 1264(sh), 1096s, 1026s, 700s; 684m, 654m. Mass spec data (selected); 264 (M^+ 5%), 219 $\{[\text{M}-(\text{Me}_3)]^+ 100\%\}$.

EXAMPLE 14

Preparation of syn, anti-1,5,9-tri(tertiarybutyl)1,5,9-triphosphacyclododecane [$\text{cyclo-}\{(\text{tBuPC}_3\text{H}_6)_3\}$]. (34)

The identical method of example 11 was used but with tertiary-butylchloride as the starting material.

NMR spectroscopic data (in CDCl_3 solution); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-9.9 (t) -15.7 (d) ppm. ($^4J_{\text{PP}}=40 \text{ Hz}$). ^1H NMR 1.79 ppm (m,br) PCH_2CH_2 , 1.5 ppm (m) PCH_2CH_2 , 0.98 ppm (s,br) PCCH_3 , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 28.7 ppm (m) PCH_2CH_2 , 24.6 ppm (d, $^1J_{\text{PC}}=18 \text{ Hz}$) PCCH_3 , 22.8 ppm (m) PCH_2CH_2 , 13.9 ppm (d, $^2J_{\text{PC}}=7 \text{ Hz}$) PCCH_3 . IR (neat thin film): 2968s, 2928s, 2862m, 1478m, 1422m, 1412m, 1257(sh), 1096s, 1026m, 864m, 801s, 700 s, 684m, 658m. Mass spec data (selected); 390 (M^+ 8%), 219 $\{[\text{M}-(\text{tBu})_3]^+ 60\%\}$.

EXAMPLE 15

Preparation of syn, anti-1,5,9-tri(ethyl)1,5,9-triphosphacyclododecane [$\text{cyclo-}\{(\text{EtPC}_3\text{H}_6)_3\}$]. (35)

A solution of H_3L (0.30 mmol) and aibn

(azobisisobutyronitrile) (ca. 1%) in toluene (20 cm³) was frozen at -196°C in a glass pressure reaction flask. A large excess of C₂H₄ (>1.0 g) was added and the mixture heated at 80°C for 3 hours. The mixture was allowed to cool to room temperature and then filtered through a short celite column (4 cm) to give a colourless solution. The solvent was removed in vacuo, and the product obtained as a colourless oil from petroleum ether solution at -20°C (yield: 80%).

NMR spectroscopic data (in CDCl₃ solution); ³¹P{¹H} NMR - 29.4 (t) -38.7 (d) ppm (⁴J_{PP}=37 Hz). ¹H NMR 1.77 ppm (m) PCH₂CH₂, 1.49 ppm (m) PCH₂CH₃, 1.34 ppm (m) PCH₂CH₂, 1.06 ppm (m) P CH₂CH₃. ¹³C{¹H} NMR 27.6 ppm (m) PCH₂CH₂, 19.2 ppm (m) PCH₂CH₂, 19.0 ppm (d, ²J_{PC}=10 Hz) PCH₂CH₃, 10.0 ppm (d, ¹J_{PC}=16 Hz) P CH₂CH₃. IR (neat thin film): 2968s, 2922s, 2860m, 1458m, 1422m, 1356m, 1260(sh), 1096s, 1026s, 864(br), 799s, 700(br).

EXAMPLE 16

METAL COMPLEXES OF TRIPHOSPHA MACROCYCLES

1. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) rhodium (III) trichloride, [cyclo-({CH₃})₂CHPC₃H₆)₃RhCl₃]. (36)

A solution of cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) (0.14 mmol) in ethanol (30cm³) was added dropwise to a solution of RhCl₃.3H₂O (0.14 mmol) in ethanol (15 cm³) at room temperature. The mixture was stirred for 1h and solvent removed in vacuo to give a pale orange residue. dichloromethane (50 cm³) was added and the mixture filtered through celite to give a pale orange solution. Solvent was removed in vacuo and the residue recrystallised from dichloromethane/diethyl ether to give (36) as very pale orange prisms (0.10 mmol, 70%).

NMR spectroscopy data; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 15.6 ppm (d, $^1J_{\text{RhP}}$ 106 Hz); ^1H NMR 1.80 ppm (br m, PCH_2CH_2), 1.50 ppm (br m, PCH & PCH_2), 1.00 ppm (dd, $^3J_{\text{PH}}$ 12 Hz & $^1J_{\text{HH}}$ 9 Hz, CH_3). Mass Spec data (selected); 558 (M^+ , 5%), 533 ($\text{M}-\text{Cl}^+$, 12%), 497 ($\text{M}-\text{Cl}_2^+$, 5%), 460 ($\text{M}-\text{Cl}_3^+$, 5%). Elemental Analysis, % found (% theory); C 38.45 (38.74), H 7.92 (6.99).

2. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) rhodium (III) trihydride, [cyclo-((CH_3) $_2\text{CHPC}_3\text{H}_6$) $_3\text{RhH}_3$]. (37)

NaBH_4 (1.0 mmol, excess) was added to a suspension of (36) (0.10 mmol) in ethanol (10 cm^3) and stirred at room temperature until effervescence had ceased. Solvent was removed in vacuo to give a grey residue. Toluene (20 cm^3) was added and the mixture filtered through Celite to give a pale yellow solution. Solvent was removed in vacuo to give (37) as a pale yellow (60%).

NMR spectroscopy data (in C_6D_6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 29.6 ppm (d, $^1J_{\text{RhP}}$ 90 Hz); ^1H NMR 1.82 ppm (br m, PCH_2CH_2), 1.51 ppm (br m, PCH & PCH_2), 0.97 ppm (dd, $^3J_{\text{PH}}$ 12 Hz & $^1J_{\text{HH}}$ 9 Hz, CH_3) -9.42 ppm (ddt, $^1J_{\text{RhP}}$ 127 Hz). Mass Spec data (selected); 452 (M^+ , 40%). Infra-red spectroscopy (selected); $\nu(\text{RhH})$ 1910(s), 1820(s).

3. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) rhodium (III) triiodide, [cyclo-((CH_3) $_2\text{CHPC}_3\text{H}_6$) $_3\text{RhI}_3$]. (38)

A suspension of (37) (0.10 mmol) in MeI (10 cm^3) was stirred at room temperature for 48h. The mixture was allowed to settle and the supernatant solution removed by filtration to give (38) as an orange solid which was then washed with diethyl ether (2 x 10 cm^3) (0.08 mmol, 78%).

NMR spectroscopy (selected); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR -1.38 ppm (d,

$^1J_{\text{RhP}}$ 106 Hz). Elemental Analysis, % found (% theory); C 25.72 (25.96), H 5.20 (4.69).

4. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tris(trimethylsilylmethyl)triphosphacyclododecane)rhodium (III) trichloride, [cyclo- $(\{\text{CH}_3\}_3\text{SiCH}_2\text{PC}_3\text{H}_6)_3\text{RhCl}_3$]. (39)

The same method was employed as for (36) but using 1,5,9-cyclo-tris(trimethylsilylmethyl)triphosphacyclododecane as starting material.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy; 19.4 ppm (d, $^1J_{\text{RhP}}$ 109 Hz).

5. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane)rhodium (I) chloride, [cyclo- $(\{\text{CH}_3\}_2\text{CHPC}_3\text{H}_6)_3\text{RhCl}$]. (40)

A solution of cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) (0.10 mmol) in petroleum ether (20 cm³) was added to a suspension of $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (0.05 mmol) in petroleum ether (20 cm³) and the mixture stirred at room temperature for 1h. The mixture was allowed to settle and the supernatant solution removed by filtration. The resultant residue was washed with petroleum ether (20 cm³) to give (40) as a yellow solid (0.06 mmol, 58%).

Elemental Analysis, % found (% theory); C 45.08 (44.40), 8.45 (8.02).

6. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) cyclopentadienyl iron (II) hexafluorophosphate, [cyclo- $(\{\text{CH}_3\}_2\text{CHPC}_3\text{H}_6)_3(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}] \text{PF}_6$. (41)

A solution of cyclo-(1,5,9-tris(2-

propyl)triphosphacyclododecane) (0.10 mmol) in thf (20 cm³) was added to a solution of [Fe(C₅H₅)(C₆H₆)]PF₆ (0.10 mmol) in thf (30 cm³) and the mixture irradiated under UV radiation for 8h. Solvent was removed in vacuo and the resultant yellow residue recrystallised from dichloromethane/petroleum ether 40-60°C to give (41) as a yellow solid (0.07 mmol, 72%).

NMR spectroscopy (in CD₃OD); ³¹P{¹H} NMR 37.0 ppm (s); ¹H NMR 4.34 ppm (q, ³J_{PH} 2 Hz, C₅H₅); 1.85 ppm (br m, PCH₂CH₂), 1.60 ppm (br m, PCH & PCH₂), 1.18 ppm (dd, ³J_{PH} 13 Hz & ¹J_{HH} 7 Hz, CH₃). ¹³C{¹H} NMR 77.5 ppm (s, C₅H₅), 32.4 (br m, PCH₂), 21.7 ppm (m, PCH₂CH₂), 18.6 ppm (m, PCH), 17.8 (s, CH₃).

Elemental Analysis, % found (% theory); C 44.18 (44.98); H 6.89 (7.17).

7. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) cyclopentadienyl ruthenium (II) hexafluorophosphate, [cyclo-({CH₃})₂CHPC₃H₆)₃(C₅H₅)Ru]PF₆. (42)

A solution of cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) (0.10 mmol) in dichloromethane (30 cm³) was added dropwise to a solution of [Ru(C₅H₅)CH₃CN)₃]PF₆ (0.10 mmol) in dichloromethane (30 cm³) and the mixture stirred at room temperature for 1h. Solvent was removed in vacuo and recrystallisation from dichloromethane/petroleum ether 40-60°C gave (43) as yellow prisms (0.04 mmol, 39%).

³¹P{¹H} NMR spectroscopy; 23.7 ppm (s).

8. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tri(2-propyl)triphosphacyclododecane) ruthenium (II) dichloride, [cyclo-({CH₃})₂CHPC₃H₆)₃RuCl₂]. (43)

A solution of cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) (0.10 mmol) in dichloromethane (10 cm³) was added to a suspension of [RuCl₂(CH₃)₂SO]₄ (0.10 mmol) in dichloromethane (30 cm³).
5 The mixture was stirred at room temperature for 1h and then filtered through Celite to give a bright yellow solution. Solvent was removed in vacuo and recrystallisation from dichloromethane/petroleum ether 40-60°C gave (43) as a yellow solid (0.07 mmol, 68%).

10 ³¹P{¹H} NMR spectroscopy; 33.9 ppm (s).

9. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) copper (I) bromide, [cyclo-((CH₃)₂CHPC₃H₆)₃(C₅H₅)CuBr]. (44)

A solution of cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) (0.10 mmol) in dichloromethane (10 cm³) was added to CuBr (0.10 mmol) and the mixture stirred for 4h. Solvent was removed in vacuo and recrystallisation from dichloromethane/petroleum ether 40-60°C gave (45) as a yellow solid (0.08 mmol, 78%).

25 ³¹P{¹H} NMR spectroscopy; -23.8 ppm (s).

10. Preparation of [cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane)(L) ruthenium (II) dichloride, [cyclo-((CH₃)₂CHPC₃H₆)₃(L)RuCl₂] (L = Triphenylphosphine (45), dimethylphenylphosphine. (46)

A solution of cyclo-(1,5,9-tris(2-propyl)triphosphacyclododecane) (0.10 mmol) in toluene (20 cm³) was added to RuCl₂(L)₄ (0.10 mmol; L = PPh₃, PMe₂Ph) and the mixture heated to reflux temperature for 16h. The mixture was allowed to cool to room temperature and then filtered through Celite. Solvent was removed in

vacuo and recrystallisation from toluene/petroleum ether 40-60°C gave (45) as a red/brown solid (65%) or (46) as a white solid (51%).

5 11. Preparation of [(cyclo-1,5,9-triphosphacyclododecane) copper (I) bromide]. (47)

To a suspension of CuBr (0.25 g, 1.8 mmol) in CH₂Cl₂ (25 cm³), was added H3L (0.4 g, 1.8 mmol) at room temperature and the mixture stirred (4 hours) during which time the CuBr had dissolved. The resultant clear solution was evaporated to dryness in vacuo leaving a white solid which was washed with light petroleum (2 x 10 cm³). Yield = 0.5 g, 75%; Analysis, found (calc.), C%, 28.25 (29.5); H%, 5.90 (5.75); δ_p (CDCl₃, 36.23 MHz) -73.0 (d, J_{PH} =307 Hz); δ_H (CDCl₃, 360.13 MHz), 4.4 (PH), 2.07 (PCH₂CH₂), 1.54 (PCH₂CH₂); δ_C (CDCl₃, 22.49 MHz) 24.3 (m, PCH₂CH₂), 21.2 (m, PCH₂CH₂); m/z 365.5 (M⁺, 10%), 222 ((M-CuBr)⁺, 100%).

20

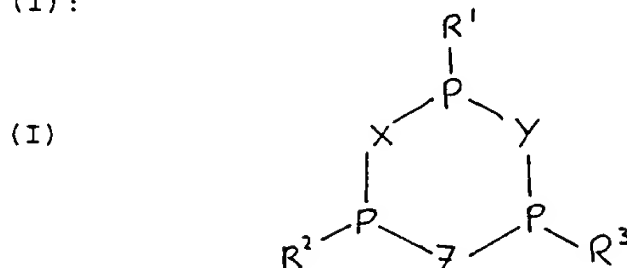
12. Preparation of carbonyl cyclo-(1,5,9-tris(ethyl)triphosphacyclododecane) nickel nitrate [LNi(CO)]⁺NO₃⁻. (48)

25 To a solution of Ni(NO₃)₂ in ethanol was added L (L = 1,5,9-triethyl-1,5,9-triphosphacyclododecane) (1 mole equivalent) and CO gas bubbled through the solution. The reaction mixture was stirred (2h) and then evaporated to dryness. The residue was extracted into chloroform, concentrated, and the product crystallised by cooling (-20°C).

30

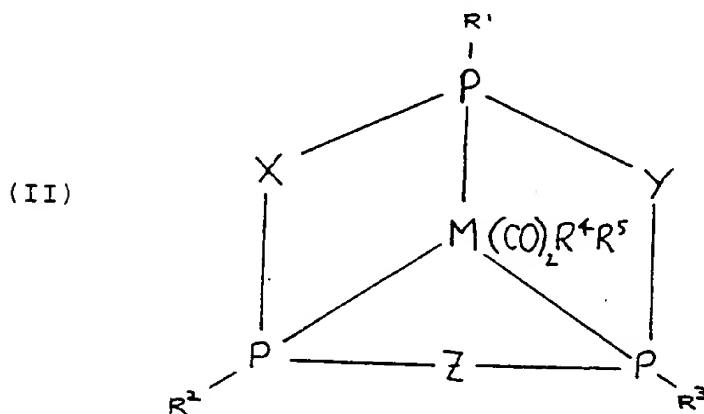
CLAIMS:

1. A process for the preparation of a compound of formula (I):



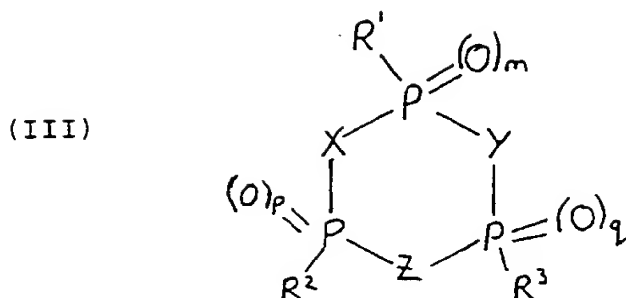
where R¹, R² and R³ may be the same or different and are hydrogen, or optionally substituted hydrocarbyl or optionally substituted heterocyclyl groups; and X, Y and Z may be the same or different and are optionally substituted alkylene or arylene groups; which process comprises either:

- (a) reacting a compound of formula (II):



where R¹, R², R³, X, Y and Z are as defined above, M is a metal, R⁴ is halogen and R⁵ is hydrogen or halogen, with a base, or optionally a metal scavenging agent such as EDTA or cyanides; or:

- (b) reducing a compound of formula (III):



where R^1 , R^2 , R^3 , X, Y and Z are as defined above,
and m, p and q are 0 or 1 provided that at least one
of m, p or q is 1;

and optionally thereafter changing one or more of the
groups R^1 , R^2 and R^3 for other such groups.

2. A process according to claim 1 wherein R^1 , R^2 and R^3
may be the same or different and are hydrogen or
optionally substituted alkyl.

3. A process according to claim 2 wherein R^1 , R^2 and R^3
are all hydrogen or all alkyl.

4. A process according to any one of the preceding claims
wherein X, Y and Z may be the same or different and
are optionally substituted trimethylene,
tetramethylene or 1,2-phenylene.

5. A process according to any one of the preceding claims
wherein the metal M is a transition metal.

6. A process according to claim 5 wherein the metal M is
chromium, molybdenum or tungsten.

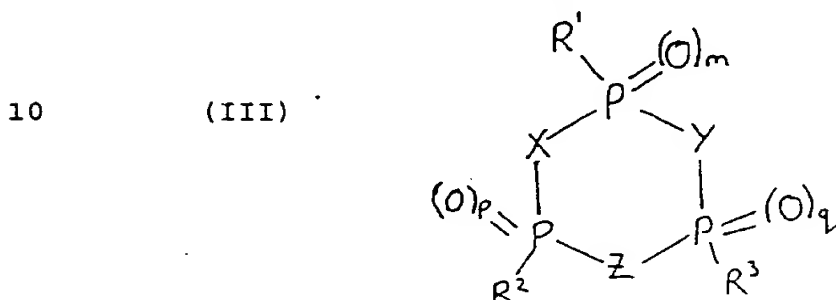
7. A process according to any one of the preceding claims wherein R^4 and R^5 are chlorine.
- 5 8. A process according to any one of the preceding claims wherein the base for use in reaction (a) is an alkali metal hydroxide or alkoxide.
9. A process according to claim 8 wherein the base is sodium hydroxide.
- 10 10. A process according to any one of the preceding claims wherein reaction (a) is carried out in an aqueous or alcoholic solvent or mixture thereof.
- 15 11. A process according to any one of the preceding claims wherein reaction (a) is carried out at a temperature range of from 0°C to 100°C .
- 20 12. A process according to any one of claims 1-4, wherein the compound of formula (III) is reduced with lithium aluminium hydride or trichlorosilane.
13. A compound of formula (I) as defined in claim 1.
- 25 14. A compound according to claim 13 wherein all three lone pairs of electrons on the phosphorus atoms are orientated on the same side of the ring structure.
- 30 15. A compound according to claim 13 or claim 14 wherein R^1 , R^2 and R^3 are the same or different and are hydrogen or optionally substituted alkyl.
16. A compound according to claim 15 wherein R^1 , R^2 and R^3 are all hydrogen or all alkyl.
- 35 17. A compound according to any one of claims 13 to 16 wherein X, Y and Z may be the same or different and

36

are optionally substituted trimethylene, tetramethylene or 1,2-phenylene.

18. A compound according to any one of claims 13 to 17
5 wherein X, Y and Z are the same.

19. A compound of formula (III):



15 where R^1 , R^2 , R^3 , may be the same or different and are hydrogen, or optionally substituted hydrocarbyl or optionally substituted heterocyclyl groups; and X, Y and Z may be the same or different and are optionally substituted alkylene or arylene groups and where m, p, q are 0 or 1 provided at least one of m, p or q is 1.
20

20. A compound according to claim 19 wherein R^1 , R^2 and R^3 may be the same or different and are hydrogen or optionally substituted alkyl.
25

21. A compound according to claim 20 wherein R^1 , R^2 and R^3 are all hydrogen or all alkyl.

22. A compound according to any one of claims 19 to 21
30 wherein X, Y and Z may be the same or different and are optionally substituted trimethylene, tetramethylene or 1,2-phenylene.

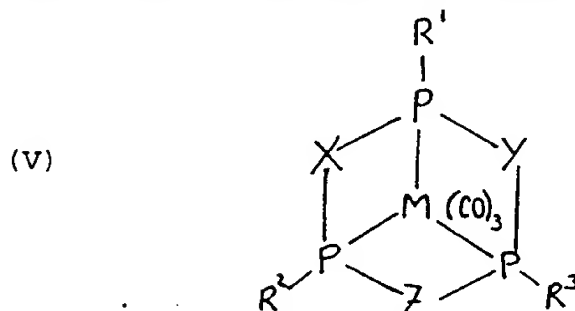
23. A compound according to claim 19 wherein X, Y and Z
35 are the same.

24. A process for the preparation of a compound of formula

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

(III) as defined in claim 19 comprising:

oxidizing a compound of formula (V):



where R¹, R², R³ may be the same or different and are hydrogen, or optionally substituted hydrocarbyl or optionally substituted heterocyclyl groups; and X, Y and Z may be the same or different and are optionally substituted alkylene or arylene groups and M is a transition metal; using an oxidizing agent.

25. A process according to claim 24 wherein the oxidizing agent is either hydrogen peroxide, oxygen or ozone.

26. A process according to claim 24 or claim 25 wherein the reaction takes place in an organic solvent.

27. A process according to any one of claims 24 to 26 wherein the reaction is carried out at a temperature between 0°C and 100°C.

28. A process according to any one of claims 24 to 27 wherein M is Chromium.

29. A catalyst comprising a metal complex of a compound as defined in claim 13 or claim 19 or a metal complex, other than a molybdenum complex, of a compound of formula (I) as defined in claim 1.

30. Use of a metal complex of a compound as defined in claim 13 or claim 19 or a metal complex, other than a

molybdenum complex, of a compound of formula (I) as defined in claim 1 as a catalyst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 96/01943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC-6 C07F9/6568 C07F15/00 C07F11/00 B01J31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BULL. KOREAN CHEM. SOC. (BKCSDE,02532964);94; VOL.15 (5); PP.331-2, GYEONGSANG NATL. UNIV.;DEP. CHEM. EDU.; CHINJU; 660-701; S. KOREA (KR), XP000607405 KIM B G ET AL: "A facile synthesis of triphosphine macrocycles [12]aneP3R3 (R = H, CH3) by template reaction" see the whole document --- -/--	1-6, 8-11,13, 15-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 1996

Date of mailing of the international search report

28. 11. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL./GB 96/01943

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	INORG. CHEM. (INOCAL,00201669);85; VOL.24 (11); PP.1613-16, UNIV. TEXAS;DEP. CHEM.; AUSTIN; 78712; TX; USA (US), XP000607427 KYBA E P ET AL: "Phosphino macrocycles***. 140. Synthesis of unusual phosphine ligands. Use of the 1-naphthylmethyl moiety as a P-H protecting group in the synthesis of a phosphino macrocycle that contains a secondary-phosphino ligating site" see the whole document ---	1-4,12
X	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 99, no. 24, 1977, DC US, pages 8053-8054, XP000608358 EVAN P. KYBA: "Polyphosphino Macrocyclic Ligand Systems" cited in the application see formulas 7 and 8 ---	1,17
A	J. CHEM. SOC., DALTON TRANS. (JCOTBI,03009246);95; (7); PP.1139-45, UNIV. WALES;DEP. CHEM.; CARDIFF; CF1 3TB; UK (GB), XP002018125 COLES S J ET AL: "1,5,9-Triphosphacyclododecane complexes of molybdenum and tungsten. Crystal structure of tricarbonyl[1,5,9-tris(isopropyl)-1,5,9-triphosphacyclododecane]molybdenum(0)" cited in the application see the whole document ---	1-28
A	J. AM. CHEM. SOC. (JACSAT,00027863);82; VOL.104 (17); PP.4700-1, UNIV. COLORADO;DEP. CHEM.; BOULDER; 80309; CO; USA (US), XP000608359 DIEL B N ET AL: "Metal-templated synthesis of a macrocyclic*** triphosphine-molybdenum complex, fac-(CO)3Mo(PHC3H6)3" see the whole document ---	1-28
P,X	INORG. CHEM. (INOCAL,00201669);96; VOL.35 (16); PP.4563-4568, UNIVERSITY OF WALES CARDIFF;DEPARTMENT OF CHEMISTRY; CARDIFF; CF1 3TB; UK (GB), XP000607383 EDWARDS P G ET AL: "Stereoselective Synthesis of 1,5,9-Triphosphacyclododecane and Tertiary Derivatives" see the whole document --- -/--	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 96/01943

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	J. CHEM. SOC., DALTON TRANS. (JCDBTBI,03009246);96; (9); PP.1801-1807, UNIV. WALES;DEP. CHEM.; CARDIFF; CF1 3TB; UK (GB), XP000608171 EDWARDS P G ET AL: "Primary alkenyl phosphine complexes of chromium and molybdenum;synthesis and characterization of tricarbonyl(1,5,9-triphosphacyclo decane)chromium(0)" see the whole document ---	1-30
P,X	CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE) (CHCOFS,13597345);96; (3); PP.293-4, UNIV. WALES;DEP. CHEM.; CARDIFF; CF1 3TB; UK (GB), XP000608172 COLES S J ET AL: "The liberation, characterization and x-ray crystal structure of 1,5,9-triphospha-1,5,9-tris(2-propyl)cyclo dodecane" see the whole document -----	1-30

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C07F 9/6568, 15/00, 11/00, B01J 31/22	A1	(11) International Publication Number: WO 97/07123
		(43) International Publication Date: 27 February 1997 (27.02.97)

(21) International Application Number: PCT/GB96/01943

(22) International Filing Date: 9 August 1996 (09.08.96)

(30) Priority Data:
9516453.9 11 August 1995 (11.08.95) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): UNIVER-
SITY COLLEGE CARDIFF CONSULTANTS LIMITED
[GB/GB]; P.O. Box 923, Cardiff CF1 3TE (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): EDWARDS, Peter, Gerald
[GB/GB]; 81 Plymouth Road, Penarth, South Glamorgan
CF64 3DE (GB). FLEMING, James, Stephen [GB/GB];
University College Cardiff Consultants Limited, P.O. Box
923, Cardiff CF1 3TE (GB). LIYANNAGE, Sudantha,
Susila, Lekam, Wasam [LK/GB]; University College Cardiff
Consultants Limited, P.O. Box 923, Cardiff CF1 3TE (GB).

(74) Agents: STUART, Ian et al.; Mewburn Ellis, York House, 23
Kingsway, London WC2B 6HP (GB).

(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU,
IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ,
VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

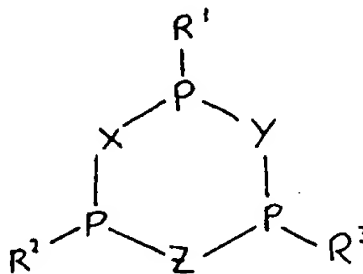
Published

With international search report.

(54) Title: CYCLIC PHOSPHINES, PHOSPHINE OXIDES AND COMPLEXES THEREOF

(57) Abstract

The invention relates to processes for the preparation of phosphine derivatives, to certain novel phosphine derivatives obtainable by this process and to their uses, for example in catalysis. In particular, to a process for the preparation of a compound of formula (I) where R¹, R² and R³ may be the same or different and are hydrogen, or optionally substituted hydrocarbyl or optionally substituted heterocyclyl groups; and X, Y and Z may be the same or different and are optionally substituted alkylene or arylene groups.



(I)

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapore
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LT	Lithuania	SZ	Swaziland
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	LV	Latvia	TG	Togo
DE	Germany	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DK	Denmark	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
EE	Estonia	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	UG	Uganda
FI	Finland	MN	Mongolia	US	United States of America
FR	France	MR	Mauritania	UZ	Uzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen und ein dafür geeignetes Katalysatorsystem.

- 10 Katalysatorsysteme mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannte Single-Site-Katalysatoren, gewinnen bei der Polymerisation von Olefinen immer mehr an Bedeutung. Diese Katalysatorsysteme führen zu Polymerisaten mit engen Molekulargewichtsverteilungen, was in besonders günstigen mechanischen Eigenschaften resultiert. Unter diesen Single-Site-Katalysatoren haben besonders die Metallocen-Katalysatoren bisher technische Bedeutung erlangt. Bei diesen können durch geeignete Substitution am Cyclopentadienyl-Liganden die Polymereigenschaften beeinflusst werden. Viele Metallocen-Katalysatoren sind jedoch nur durch
- 20 vielstufige Synthesen zu erhalten und stellen daher einen beträchtlichen Kostenfaktor bei der Olefinpolymerisation dar.

- Substituierte und unsubstituierte Triazacycloalkane mit unterschiedlichen Ringgrößen sind seit langem bekannt. Viele davon
- 25 sind recht einfach und kostengünstig darzustellen. Diese Liganden koordinieren zudem gut an Metallionen und bilden dabei stabile Komplexe, von denen einige ungewöhnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. Besonders interessant ist dabei die große Stabilität dieser koordinierten Liganden - ein wichtiger
- 30 Aspekte bei der Auswahl geeigneter Ligandsysteme für potentielle polymerisationsaktive Komplexe (G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, Angew. Chem. 1999, 111, 448-468). So ist bekannt, daß N,N',N''-Trialkyl-1,4,7-triazacyclononan Rhodium- (Wang u. Flood, Organomet. 15, (1996), 491-498) und Chromverbindungen (G. P.
- 35 Stahley et al., Acta Crystall. C51, (1995), 18-20) Ethen polymerisieren, bzw. oligomerisieren. Die Polymerisationsrate ist jedoch sehr niedrig.

- Durch Einführung von donorfunktionalisierten Seitenketten, welche
- 40 intramolekular an das Übergangsmetall binden, in diesen Triazacycloalkan-Liganden, können die Eigenschaften der entsprechenden Metallkomplexe wesentlich verändert werden. So ist dadurch eine Veränderung des Redoxpotentials oder des Koordinationsverhaltens weiterer Liganden beobachtet worden (T. Kaden, Topics Curr. Chem.
- 45 121, (1984), 157-179). Komplexe dieser Art wurden bislang nicht zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen zu finden, welches auf einem Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht, wobei dieses Katalysatorsystem einfach herstellbar und modifizierbar ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird, die folgende Komponenten beinhalten:

- (A) mindestens einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, welcher mindestens einen Substituenten trägt, der eine Donorfunktion aufweist und
- (B) optional eine oder mehrere Aktivatorverbindungen.

Weiterhin wurde ein Katalysatorsystem gefunden, welches folgende Komponenten beinhaltet:

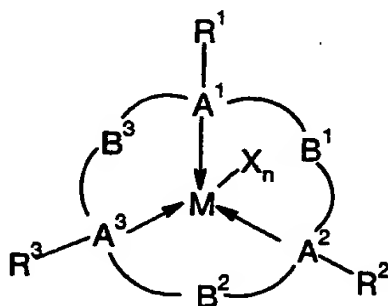
- a) mindestens einen Übergangsmetallkomplex (A) wie vorstehend genannt und
- b) mindestens eine Aktivatorverbindung (B)

Der dreizählige macrocyclische Ligand kann über Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel an das Übergangsmetall gebunden sein. Die Donorfunktion kann neutral oder anionisch sein und ein Heteroatom der Gruppen 15-16 des Periodensystems (nach IUPAC Vorschlag 1985) enthalten oder ein Carbanion sein. Der Donor ist über eine Brücke mit dem macrocyclischen Liganden verbunden, so daß 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 3 Brückenglieder, gebildet aus Kohlenstoff oder Silizium, die auch substituiert sein können, die direkte Verknüpfung bilden, wobei nicht mehr als zwei Silizium Atome jeweils benachbart zueinander sind. Der funktionelle Substituent kann neutral oder anionisch sein. Ist er neutral so kann er koordinativ an das Übergangsmetallzentrum M gebunden sein oder nicht koordinieren. Bevorzugt ist er an das Metallzentrum M koordiniert. Ist der funktionelle Substituent formal anionisch so ist er kovalent an das Metallzentrum gebunden. Die Bindungen können intra- oder intermolekular sein, bevorzugt sind sie intramolekular. Während der Polymerisation kann es auch möglich sein, daß einer oder mehrere der funktionelle Substituent koordinativ oder kovalent an die Aktivatorverbindung binden.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Übergangsmetallkomplex (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I

5

10



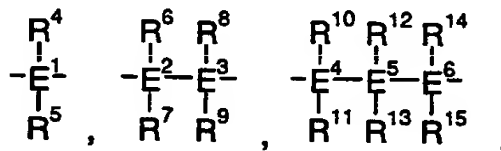
einsetzt, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

M ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems,

20

B¹-B³ ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



25

wobei

30

E¹-E⁶ Silizium oder Kohlenstoff bedeutet und maximal zwei der E⁴-E⁶ Silizium sind,

A¹-A³ Stickstoff oder Phosphor,

35

R¹-R¹⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀ Arylgruppe als Substituent tragen kann, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR³²₃, oder ein Rest der allgemeinen Formel -Z-D, wobei die organischen Reste R¹-R¹⁵ durch Halogen(e) substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R¹-R¹⁵ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und mindestens einer der Reste R¹-R¹⁵ ein Rest -Z-D ist, wobei D eine funktionelle Gruppe ist, die folgende Bedeutung hat:

40

45 D

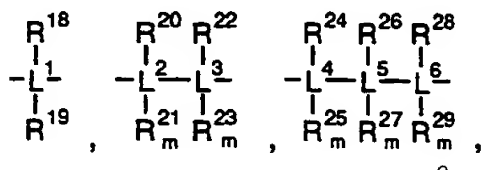
NR¹⁶R¹⁷, NR¹⁶, OR¹⁶, O, SR¹⁶, S, PR¹⁶R¹⁷, SO₃R¹⁶, OC(O)R¹⁶, CO₂, C(O)R¹⁶, C(NR¹⁶)R¹⁷, CN oder ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches Ringsystem, wobei die

Reste R^{16} - R^{17} auch mit Z zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können;

Z ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

5

10



wobei

15 L^1 - L^6 Silizium oder Kohlenstoff bedeutet, maximal zwei der L^4 - L^6 Silizium sind und $m=0$ ist, falls jeweils zwei der vicinalen Reste R^{20} , R^{22} , R^{24} , R^{26} und R^{28} einen aromatischen Ring bilden oder zwischen zwei benachbarten L^2 - L^6 eine Doppelbindung ausgebildet ist, und andernfalls $m=1$ ist,

20

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $NR^{30}R^{31}$, OR^{30} , SR^{30} , SO_3R^{30} , $OC(O)R^{30}$, CN, SCN, =O, β -Diketonat, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,

25

30 R^{16} - R^{31} Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} Arylgruppe als Substituent tragen kann, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{32}_3 , wobei die organischen Reste R^{16} - R^{31} durch Halogen(e) substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{16} - R^{31} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

35

40 R^{32} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} Arylgruppe als Substituent tragen kann, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{32} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

45 n

eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe von M, oder, falls D an das Metallzentrum M kovalent gebunden ist, der Oxidationsstufe von M minus der Anzahl an kova-

lent an M gebundenen Gruppen D entspricht, und außerdem pro X=Sauerstoff der Wert von n um jeweils 1 reduziert wird.

- 5 Dabei sind Verbindungen bevorzugt, in denen A¹, A² und A³ ein Stickstoffatom sind.

Die A¹-A³ verbindenden Brücken B¹-B³ können durch eine Änderung der Ringgröße Einfluß auf Aktivität und Molekulargewicht nehmen.

- 10 Dabei werden B¹-B³ aus einem Kohlenstoff und/oder Silizium enthaltenden organischen Diradikal mit einer Kettenlänge von 1 bis 3 gebildet. Bevorzugt ist hierbei, wenn B¹-B³ identisch sind. Verbindungen, bei denen B¹-B³ entweder ein CR⁴R⁵ oder CR⁶R⁷-CR⁸R⁹ Diradikal sind, lassen sich sehr einfach darstellen und werden da-
15 her als Ausführungsform bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist hierbei, wenn R⁴-R⁹ Wasserstoffatome sind.

- Auch durch die Variation der Substituenten R¹-R¹⁵ am dreizähligen Macrocyclus lassen sich verschiedene Eigenschaften des Katalysa-
20 torsystems verändern. Durch die Zahl und Art der Substituenten kann die Zugänglichkeit des Metallatoms M für die zu polymerisierenden Olefine beeinflusst werden. So ist es möglich die Aktivität und Selektivität des Katalysators hinsichtlich verschiedener Monomerer, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomerer, zu mo-
25 difizieren. Da die Substituenten auch auf die Geschwindigkeit von Abbruchreaktionen der wachsenden Polymerkette Einfluß nehmen können, läßt sich hierdurch auch das Molekulargewicht der entstehenden Polymere verändern. Die chemische Struktur der Substituenten R¹ bis R¹⁵ kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die
30 gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten kommen beispielsweise folgende in Betracht: C₁-C₂₀-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-
35 Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch
40 oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl,
45 Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei

das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^1 bis R^{15} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen R ste R^1 - R^{15} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Als Si-organische Substituenten SiR^{32} , kommen für R^{32} die gleichen Reste, wie oben für R^1 - R^{15} näher ausgeführt, in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{32} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl.

Erfindungsgemäß muß mindestens einer dieser Reste R^1 - R^{15} ein Rest -Z-D sein. Die Donorfunktion D ist kovalent an das Metallzentrum M gebunden, wenn D anionisch ist (z.B. ein Amid, Alkoholat oder Thiolat). Ist die Donorfunktion neutral so kann sie koordinativ das Metallzentrum M gebunden sein oder auch nicht koordinieren. Sind mehrere Donorfunktionen D vorhanden, so können ein oder mehrere von diesen intramolekular an das Metallzentrum M gebunden sein. Bevorzugt ist mindestens ein D intramolekular an das Metallzentrum M gebunden. Sind mehrere Donorfunktionen D vorhanden und sind diese kovalent intramolekular an das Übergangsmetall M gebunden, so ist Ihre maximale Anzahl durch die Oxidationsstufe des Metallzentrums minus 1 (da n mindestens 1 ist) gegeben. Bevorzugt ist die Anzahl der Reste -Z-D eins oder zwei und ganz besonders bevorzugt eins.

Insbesondere zur Herstellung von Polyethylen oder zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit höheren α -Olefinen sind macrocyclischen Liganden mit einfachen Substitutionsmustern vorteilhaft einsetzbar. In einer bevorzugten Ausführungsform, die sich auch durch einfache Darstellbarkeit auszeichnet, können ein bis drei Reste R^1 - R^3 -Z-D sein. Besonders bevorzugt ist nur R^1 ein Rest -Z-D. Die übrigen Reste R^2 - R^3 sind in diesem Fall bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

Wie auch bei den Metallocenen können die Übergangsmetallkomplexe chiral sein. So kann einerseits der Ligand ein oder mehrere chirale Zentren besitzen, oder aber der Ligand selbst nur prochiral sein, so daß erst durch dessen Bindung an das Übergangsmetall M die Chiralität induziert wird. Dies kann z.B. einfach durch un-

symmetrische Substitution der Atome A erfolgen. Drei unterschiedliche nicht chirale Substituenten R^1 - R^3 genügen um R und S Enantiomere der Übergangsmetallkomplexe erhalten zu können.

- 5 D kann zusammen mit dem ihn tragenden Rest Z ein Amid NR^{16} , Amin $NR^{16}R^{17}$, Ether OR^{16} , Alkoxid O, Thiolat S, Thioether SR^{16} , Phosfin $PR^{16}R^{17}$, Sulfonyl SO_3R^{16} , Carboxylat CO_2 , Carbonsäureester $OC(O)R^{16}$, Keton $C(O)R^{16}$, Imin $C(NR^{16})R^{17}$, Nitril CN oder ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches Ringsystem, wie z. B. Pyridin,
- 10 Pyrimidin, Chinolin, Imidazol, Pyrol, Pyrazol, Indol, Furan oder Thiophen bilden. Die Bezeichnung als anionische Gruppe, wie z.B. Alkoxid oder Amid wurde so gewählt, weil in diesem Falle diese Gruppe an das Übergangsmetall bindet. Bevorzugt sind durch ihre einfache Darstellbarkeit Amid, Alkoholat, Ether, Carboxylat und
- 15 Pyridin. Insbesondere werden Metallkomplexe verwendet, in denen D Sauerstoff, NR^{16} , $NR^{16}R^{17}$ oder CN bedeutet. Durch geeignete Wahl der Reste R^{16} und R^{17} kann ebenfalls Einfluß auf die Aktivität des Katalysators und das Molekulargewicht des entstehenden Polymeren genommen werden. Als C-organische Substituenten R^{16} und R^{17} kommen
- 20 die gleichen Reste, wie für R^1 - R^{15} beschrieben (außer -Z-D), in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei Reste R^{16} und R^{17} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und auch durch Halogene, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugte Reste R^{16} und R^{17} sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-
- 25 Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- und Dichlorosubstituierte Phenyle, ortho und para Trialkyl- und Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-
- 30 Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

- Die Verbrückung Z zwischen dem Macrocyclus und der funktionellen Gruppe D ist ein organisches Diradikal, bestehend aus Kohlenstoff
- 35 und/oder Silizium Einheiten mit einer Kettenlänge von 1 bis 3. Durch eine Änderung der Kettenlänge kann die Aktivität des Katalysators beeinflusst werden. So wird z.B. die Fähigkeit des Donors D zur intramolekularen Bindung an das Übergangsmetall M durch die Länge von Z beeinflusst. Als C-organische Substituenten R^{18} bis R^{29}
- 40 kommen die gleichen Reste, wie für R^1 - R^{15} beschrieben (außer Z-D), in Betracht. Bevorzugt sind hierbei Brückenlängen von 1 bis 3 und ganz besonders Dimethylsilandiyl oder substituierte 1,2-Ethandiyle und 1,3-Propandiyle.

- 45 Die Substituenten X ergeben sich durch die Auswahl der entsprechenden Metallausgangsverbindungen, die zur Synthese der Metallkomplexe verwendet werden. Als Substituenten X kommen insbeson-

- dere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch einfache Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl stellen vorteilhafte Liganden X dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie nichtkoordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ genannt werden. Die Nennung der Liganden X als Anionen beinhaltet keine Festlegung welcher Art die Bindung zum Übergangsmetall M ist. Ist X z.B. ein nicht oder schwach koordinierendes Anion, so ist die Wechselwirkung zwischen dem Metall M und dem Liganden X eher elektrostatischer Natur. Im Falle z.B. für X gleich Alkyl ist die Bindung dagegen kovalent. Die verschiedenen Arten von Bindungen sind dem Fachmann bekannt.
- 15 Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignet. Durch Variation der Reste R^{30} und R^{31} können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt werden. R^{30} und R^{31} sind die gleichen Reste, wie für R^1 - R^{15} beschrieben (außer Z-D). Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie
- 20 Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Rest R^{30} und R^{31} verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist
- 25 eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat, Acetylacetonat oder 1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat steht.
- 30 Die Anzahl n der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetalles M ab. Die Zahl n kann somit nicht allgemein angegeben werden, sondern kann für jedes bestimmte Übergangsmetall unterschiedliche Werte annehmen. Die Oxidationsstufe der einzelnen Übergangsmetalle in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem
- 35 Fachmann zumeist bekannt. So weisen die entsprechenden Komplexe des Titans, des Zirkoniums und des Hafniums insbesondere die Oxidationsstufe +3 und +4 auf, Chrom, Molybdän und Wolfram liegen bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 vor, wogegen Eisen und Nickel vorzugsweise in der Oxidationsstufe +2 eingesetzt werden. Es können
- 40 jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden.
- 45 Als Übergangsmetalle M kommen besonders die Elemente der Gruppen 3 bis 8 des Periodensystems und insbesondere die Elemente der Gruppe 6 des Periodensystems in Betracht. Besonders geeignet als

Zentralatome der erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe sind die Elemente Scandium, Yttrium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Cobalt, Rhodium, Nickel und Palladium. Ganz besonders bevorzugt werden 5 Übergangsmetallkomplexe des Chroms verwendet.

Die Herstellung verschiedener funktioneller Triazacycloalkan-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. in F. Weitzl, K. Raymond 10 JACS 101 (1979), 2728; M. Takahashi, S. Takamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 50, (1977), 3413; T. Arishima, K. Hamada, S. Takamoto, Nippon Kagaku Kaishi, (1973), 1119; L. Christiansen, D. N. Hendrickson, H. Toftlund, S. R. Wilson, C. L. Xie, Inorg. Chem. 25, (1986), 2813; L. R. Gahan, G. A. Lawrence, A. M. Sargeson, Aust. 15 J. Chem. 35, (1982), 1119; B. A. Sayer, J. P. Michael, R. D. Hancock, Inorg. Chim. Acta, 77, (1983), L63; K. Wieghardt, U. Bossek, M. Guttman, J. Weiss, Z. Naturforsch., 38b (1983), 81 und I.A. Fallis et al., Chem. Commun. 1998, 665-667.

20 Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride oder Metallcarbonyle mit dem Liganden umsetzt (z. B. in P. Chaudhuri, K. Wieghardt, Prog. Inorg. Chem. 35, (1987), 329 oder G. P. Stahley et al., Acta Crystall. 25 C51, (1995), 18-20).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 300°C und unter Drücken von 30 1 bis 4000 bar kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Poly- 35 merisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 40 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 280°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Tempera- 45 tur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und

180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in 5 Schleifen- und Rührkesselreaktoren, besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed, supercondensed oder superkritischen Fahrweise durchgeführt werden. Die verschiedenen oder gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so 10 eine Polymerisationskaskade bilden. Weiterhin kann zur Regelung der Polymereigenschaften auch ein Zusatz, wie z.B. Wasserstoff in den Polymerisationsverfahren verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene 15 olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren, wobei dies auch die Copolymerisation umfaßt. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren α -Olefinen, so daß ihre Eignung zur Copoly- 20 merisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei neben Ethylen und α -Olefinen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Okten oder 1-Deken, auch interne Olefine, wie z.B. 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen oder Norbornen und nichtkonjugierte und konjugierte Diene wie Bu- 25 tadien, 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien und polare Monomere wie Acrylsäureester, Acrolein, Acrylnitril, Vinylether, Allylether und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus 30 der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Okten polymerisiert. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C_3 - bis C_8 - α -Olefinen einsetzt.

35

Die als Komponente (A) bezeichneten Metallkomplexe sind für sich teilweise nicht oder wenig polymerisationsaktiv und werden dann mit einem Aktivator, der Komponente (B), in Kontakt gebracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Als Aktivator- 40 verbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp in Betracht, insbesondere Methylalumoxan. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser zu Alkylaluminiumverbindungen, insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt. Als Co-Katalysator g eignet Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Es 45 wird angenommen, daß es sich hierbei aus einer Mischung von cyclischen und linearen Verbindungen handelt. Die cyclischen Alumoxane können durch die Formel $(R^3AlO)_x$ und die linearen Alumino-

xane durch die Formel $R^{33}(R^{33}AlO)_k \cdot AlR_2^{33}$ zusammengefaßt werden, wobei k bzw. (k'-1) den Oligomerisationsgrad angibt und eine Zahl von ungefähr 2 bis 50 ist. Vorteilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad 5 von etwa 2 bis 30 und R^{33} ist bevorzugt ein C_1 - C_6 -Alkyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl.

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Akti- 10 vierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B1-0468537 und aus EP-B1-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (B) Borane oder Borate, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran, Dimethylaniliniumtetraarylborat, Trityltetraarylbo- 15 rat, Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole (siehe WO-A-97/36937) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Als besonders geeignete Aktivatorverbindung (B) werden Verbindung aus der Gruppe Aluminoxan, Dime- 20 thylaniliniumtetrakis-pentafluorophenylborat, Trityltetrakis-pentafluorophenylborat oder Trispentafluorophenylboran verwendet.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Aluminiumalkyle, insbesondere Trimethylaluminium, Triethylaluminium, 25 Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Aluminiumtrifluorid eingesetzt werden.

30 Manchmal ist es wünschenswert eine Kombination von verschiedenen Aktivatoren zu verwenden. Dies ist z.B. bei den Metallocenen bekannt, bei denen Borane und Borate oft in Kombination mit einem Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Generell ist auch eine Kombination von verschiedenen Aktivatorkomponenten mit dem erfindungsge- 35 mäßen Übergangsmetallkomplex möglich.

Die Menge der zu verwendenden Aktivatorverbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Metallkomplex (A) zu Aktivatorverbindung (B) von 1:0.1 bis 1:10000 betra- 40 gen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:1000. Das Molverhältnis von Metallkomplex (A) zu Dimethylaniliniumtetrakis-pentafluorophenylborat, Trityltetrakis-pentafluorophenylborat oder Trispentafluorophenylboran liegt bevorzugt zwischen 1:1 und 1:20 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:10, zu Methylaluminoxan bevorzugt 45 zwischen 1:1 und 1:3000 und besonders bevorzugt zwischen 1:10 und

1:500. Es ist auch möglich, daß der Aktivator mit dem funktionellen Substituenten oder D unter Bildung einer Bindung reagiert.

Der Übergangsmetallkomplex kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Aktivatorverbindungen in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Aktivatorverbindungen nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Auch kann mehr als einer der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe (A) gleichzeitig mit dem zu polymerisierenden Olefin in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiterer Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bimodale Produkte hergestellt werden.

Ein ebenfalls breites Produktspektrum kann durch Verwendung der erfindungsgemäßen Komplexe in Gegenwart eines für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator (C) erreicht werden. Als Katalysatoren (C) kommen hierbei besonders klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene, die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP-A-416815 oder EP-A-420436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/03559), Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/27124) oder Chrompyrrol-Verbindungen (siehe z.B. EP-A-608447) verwendet werden. So können auch durch derartige Kombinationen z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren (A) können optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dies ist eine gängige Methode, um Reaktorablagerungen zu vermeiden und die Polymermorphologie zu steuern. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol und insbesondere Kieselgel oder Magnesiumchlorid verwendet.

Die Aktivatorverbindungen (B) und der Polymerisationskatalysator (A) können mit dem Träger in verschiedenen Reihenfolgen oder gleichzeitig in Kontakt gebracht werden. Dies wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobi-

lisierung abfiltriert oder verdampft werden kann. Auch die Verwendung des noch feuchten geträgerten Katalysators ist möglich. So kann zuerst die Mischung des Trägers mit dem oder den Aktivatorverbindungen oder auch zuerst das Kontaktieren des Trägers mit dem Polymerisationskatalysator erfolgen. Auch eine Voraktivierung des Katalysators mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Träger ist möglich. Die Menge an Metallkomplex (A) (in mmol) pro Gramm Trägermaterial kann stark variieren z.B. zwischen 0.001 bis 1 mmol/g. Die bevorzugte Menge an Metallkomplex (A) pro Gramm Trägermaterial liegt zwischen 0.001 und 0.5 mmol/g, und besonders bevorzugt zwischen 0.005 und 0.1 mmol/g. In einer möglichen Ausführungsform kann der Metallkomplex (A) auch in Anwesenheit des Trägermaterials hergestellt werden. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung.

Durch das erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polymerisate von Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 56 bis 3000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen gute Aktivitäten. Vergleicht man die Polymerisationsergebnisse von N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononanchromtrichlorid mit denen einer analogen Verbindung, die den zusätzlichen donorfunktionalisierten Substituenten trägt, so ergibt sich folgendes überraschendes Ergebnis: während der erst genannte Katalysator nur Dimere liefert, erhält man bei Verwendung des letzteren Polymere mit Molekulargewichten um die 200000.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Alle Arbeiten wurden, falls nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Toluol und Tetrahydrofuran THF wurden über eine Molekularsiebsäule oder Natrium/Benzophenon getrocknet und abdestilliert. Triisobutylaluminium TiBAL (2 M in Heptan) wurden von der Firma Witco, MAO (Methylaluminoxan 10% in Toluol) und N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat DMAB von der Firma Albemarle, MAO (Methylaluminoxan 30% in Toluol) von der Firma Witco GmbH, n-Butyllithium (2.5M in He-

xan) von der Firma Aldrich und n-Butyllithium (2.5M in Hexan) von der Firma Acros erhalten.

Die Darstellung von N-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)-2-octan-2-ol erfolgte gemäß I.A. Fallis et al., Chem. Commun. 1998, 665-667.

Beispiel 1:

Herstellung von 1-(2-Oxidooctyl)-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)chrom-III-dichlorid

Zu einer Lösung von 804 mg (3.12 mmol) 1-(2-Hydroxyoctyl)-1,4,7-triazacyclononan in THF wurden bei -30°C langsam 2 ml (3 mmol) einer Lösung von 1.5M Butyllithium in Hexan innerhalb von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und dann 1105 mg (2.95 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen im Ölpumpenvakuum befreit. Es wurde ein pulverförmiges Produkt in einer Ausbeute von 75% (907 mg; 2.21 mmol) erhalten.

Beispiel 2:

2.1. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(3-dimethylaminopropyl)-1,3,5-triazacyclohexan

10.7 g Dodecylamin (58 mmol) und 0.8 ml 3-Dimethylamino-propylamin (6.4 mmol) wurden in Ethanol gelöst, dann 1.93 g Paraformaldehyd (64 mmol) zugegeben und gerührt. Die auftretende Trübung wurde durch Zugabe von Ether immer wieder aufgelöst. Nach ca. 1 Tag hatte sich der gesamte Paraformaldehyd aufgelöst. Das Lösungsmittel wurde anschließend am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in etwas Toluol gelöst und dann wieder im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Es verblieben 12.27 g eines viskosen farblosen Produkts, das nach NMR-Spektroskopie aus ca. 75 mol-% 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan und 25 mol-% 1,3-Didodecyl-5-(3-dimethylaminopropyl)-1,3,5-triazacyclohexan und Toluol bestand.

40 Ligandengemisch:

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 74.5 (Ring- CH_2), 57.6, 50.5 (NCH_2 (Amin)), 52.6 (NCH_2 (Dodecyl)), 45.3 (NMe_2), 31.7, 29.3-29.6, 27.4, 27.3, 22.6 (CH_2), 19.9 (M (Methyl))

2.2. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(3-dimethylaminopropyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid

11.85 g von diesem Gemisch (96.6 %) wurden in 300 ml Toluol gelöst und anschließend 3.24 g CrCl_3 (20.5 mmol) zugegeben. Nach Abdestillieren von 50 ml Toluol wurden 0.3 g Zn-Pulver zugegeben. Dann wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand mit Ether gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel. Zuerst wurde mit Chloroform eluiert und 11 g 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (14.7 mmol, 95 % der Theorie) erhalten, dann auf Aceton gewechselt und 1.2 g 1,3-Didodecyl-5-(3-dimethylaminopropyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (1.8 mmol, 30 %) erhalten.

15

Beispiel 3:

3.1. Herstellung von 1,3-Diethyl-5-(2-cyanoethyl)-1,3,5-triazacyclohexan

20

Methode I:

1 ml 3-Aminopropionitril (14 mmol) wurden in 80 ml 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan (0.4 mol) gelöst und 12 h auf 130°C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan bei 70 °C/ 1.3 Pa wurden 2.2 g Rohprodukt erhalten. Dieses wurde in 50 ml Ether gelöst und durch eine kurze Silicagel-Säule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 1.9 g (69 %) eines farblosen Öls.

30

Methode II:

9 ml 3-Aminopropionitril (130 mmol) und 100 ml Ethylamin (70%-ig in Wasser, 1.2 mol) wurden in 200 ml Ethanol gelöst und 40 g Paraformaldehyd (1.33 mol) zugegeben und gerührt. Nach Auflösen des Paraformaldehyd und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 50 ml Ether gelöst und durch eine kurze Silicagel-Säule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 20 g (78 %) eines farblosen Öls.

40

MS (70 eV, 23 °C): 196 (M^+ , 8 %), 195 ($(\text{M}-\text{H})^+$, 11 %), 139 ($(\text{M}-(\text{H}_2\text{C}=\text{NEt}(\text{Et}:\text{Ethyl})))^+$, 27 %)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 3.3, 3.2br (6H, Ring- CH_2), 2.9t (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.4t (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.2q (4H, CH_2Me), 0.9t (6H, CH_2Me)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 118.7 (CN), 74.5, 73.1 (Ring-CH₂), 48.3 (CH₂CH₂CN), 46.1 (CH₂Me), 17.5 (CH₂CH₂CN), 12.1 (CH₂Me)

IR (KBr, v/cm⁻¹): 649m, 805m, 1008s, 1045s, 1104m, 1122m, 1146w,
5 1189m, 1215m, 1292s, 1356m, 1379m, 1454s, 1470s, 2247m, 2642m,
2790s, 2806s, 2874s, 2936s, 2969s

3.2. Herstellung von 1,3-Diethyl-5-(2-cyanoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid

10

2.2 g (11.2 mmol) 1,3-Diethyl-5-(2-cyanoethyl)-1,3,5-triazacyclohexan und 4.0 g CrCl₃(THF)₃ (11 mmol) wurden in 40 ml THF gerührt. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, zweimal erneut THF zugegeben und im Vakuum entfernt, dann mit Ether
15 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.9 g violettes 1,3-Diethyl-5-(2-cyanoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (88 %) erhalten, Schmelzpunkt 246-248°C.

Elementaranalyse (ber.): C 34.0 (33.9), H 6.0 (5.7), N 15.0
20 (15.8), Cl 26.4 (30.0)

IR (KBr, v/cm⁻¹): 423m, 431m, 504m, 508m, 516m, 531w, 547m, 602m,
763m, 793m, 924w, 964m, 983s, 1006s, 1020s, 1086m, 1097m, 1121w,
1141s, 1170s, 1202m, 1245s, 1270s, 1292s, 1303s, 1323s, 1331s,
25 1348s, 1377s, 1391s, 1414m, 1462m, 1486s, 1639s, 2254m, 2887s,
2953s, 2983s, 3390s

Beispiel 4:

30 4.1. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan

48 g Dodecylamin (259 mmol) und 1.7 ml Ethanolamin (29 mmol) wurden in 100 ml Ethanol gelöst und 8.6 g Paraformaldehyd (287 mmol)
35 zugegeben und gerührt. Die durch 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan auftretende Trübung wurde durch Zugabe von Ether immer wieder aufgelöst. Nach ca. 1 Tag hatte sich der gesamte Paraformaldehyd aufgelöst. Das Lösungsmittel wurde dann am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit etwas Toluol gelöst und dann
40 wieder im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Es verblieben 55 g eines viskosen farblosen Produkts, das nach NMR-Spektroskopie aus ca. 75 mol-% 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan und 25 mol-% 1,3-Didodecyl-5-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan und etwas Toluol besteht.

45

4.2. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(2-oxidoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromdichlorid

2.6 g von diesem Gemisch wurden wie unter 2.2. beschrieben mit
5 0.7 g CrCl_3 (4.4 mmol) in Toluol und 0,3 g Zn-Pulver umgesetzt.
Nach 2h wurden 50 ml THF zugegeben, erneut zum Sieden erhitzt und
dann 2 Tage gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Wa-
schen mit Ether wurde der grün-violette Rückstand säulenchromato-
graphisch über Kieselgel gereinigt. Zuerst wurde mit Dichlorme-
10 than eluiert und 590 mg 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan-
chromtrichlorid (0.8 mmol) erhalten, dann auf Aceton gewechselt
und 1,8 g grünes Produkt 1,3-Didodecyl-5-(2-oxidoethyl)-1,3,5-tria-
zacyclohexanchromdichlorid (3.1 mmol, 70%) erhalten. Zur Reini-
gung wurde das grüne Produkt in Hexan gelöst und durch Kühlen auf
15 -20 °C wieder gefällt.

Beispiel 5:

5.1. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(2-dimethylaminoe-
20 thyl)-1,3,5-triazacyclohexan (5.1.a) und 1-Dodecyl-3,5-bis(2-dime-
thylaminoethyl)-1,3,5-triazacyclohexan (5.1.b)

20.16 g Dodecylamin (109 mmol) und 5.9 ml Dimethylaminoethylamin
(54 mmol) wurden in Ethanol gelöst und 4.90 g Paraformaldehyd
25 (163 mmol) zugegeben und gerührt. Nach ca. einem Tag hatte sich
der gesamte Paraformaldehyd aufgelöst. Das Lösungsmittel wurde
dann am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit etwas To-
luol gelöst und dann wieder im Vakuum von Lösungsmittel befreit.

30 5.2. Herstellung von 1,3-Didodecyl-5-(2-dimethylamino-
ethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (5.2.a) und 1-Dode-
cyl-3,5-bis(2-dimethylaminoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchrom-
trichlorid (5.2.b)

35 Dieses Gemisch wurde wie unter 2.2. beschrieben mit 8.2 g CrCl_3
(52 mmol) und 0.45 g Zn-Pulver umgesetzt. Nach Entfernen des Lö-
sungsmittels und Waschen mit Ether wurde der Rückstand mehrmals
mit Aceton (Lösung A) und dann mit Chloroform (Lösung B) extra-
hiert.

40

Die Lösung A wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum
über Kieselgel chromatographiert. Zuerst wurde mit Chloroform
eluiert und 3.9 g (A1) erhalten, dann mit Aceton 3.62 g (A2) und
mit Aceton/Triethylamin weitere 2.40 g (A3) erhalten. (A1) wurde
45 zusammen mit Lösung B über Kieselgel chromatographiert. Zuerst
wurde mit Chloroform eluiert und 12.12 g 1,3,5-Tridode-
cyl-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (16 mmol), dann mit

Aceton 3.96 g (B2) erhalten. (A2) wurde erneut chromatographisch mit Aceton gereinigt und 2.11 g (C2) erhalten. (A3) wurde nach Entfernen des Lösungsmittels mit Aceton chromatographisch in 400 mg (D2) und dann 1.28 g (D3) getrennt. Die Fraktionen (B2), (C2) und (D2) wurden vereint und erneut durch Chromatographie mit Aceton gereinigt, in etwas Toluol gelöst, im Vakuum von Lösungsmittel befreit, mit Pentan gewaschen und erneut im Vakuum getrocknet. Es wurden 4.84 g 1,3-Didodecyl-5-(2-dimethylaminoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (5.2.a) (7.4 mmol) erhalten. Die Fraktion (D3) wurde durch erneute Chromatographie mit Aceton gereinigt und 1.06 g 1-Dodecyl-3,5-bis(2-dimethylaminoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromtrichlorid (5.2.b) (1.9 mmol) erhalten.

15 Beispiel 6:

Herstellung von 1,3,5-Tris(3-(3-ethylhexyloxy)propyl)-1,3,5-triazacyclohexan

20 Herstellung erfolgte analog zu C. W. Hoerr et. al. J. Am. Chem. Soc. 78, (1956), 4667-4670 unter Verwendung von 3-(3-Ethylhexyloxy)propylamin an Stelle von Dodecylamin.

1H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 3.3t (6H, OCH₂), 3.1d (6H, OCH₂), 3.2br (6H, Ring-CH₂), 2.3t (6H, NCH₂), 1.0-1.6 (33H, CH, CH₂), 0.7t (12H, Me)

13C-NMR (50 MHz, Toluol): δ 73.7 (Ring-CH₂), 72.4, 67.9 (OCH₂), 48.4 (NCH₂), 39.0 (CH), 30.0, 28.4, 27.4, 23.2, 22.3 (CH₂), 13.2, 10.3 (Me)

Beispiel 7:

Herstellung von 1,3,5-Tris(3-(2-methoxyethoxy)propyl)-1,3,5-triazacyclohexan

Herstellung erfolgte analog zu C. W. Hoerr et. al. J. Am. Chem. Soc. 78, (1956), 4667-4670 unter Verwendung von 3-(Propylamin-2-Methoxyethylether an Stelle von Dodecylamin.

40

1H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 3.35-3.50 (18H, OCH₂), 3.30 (9H, OCH₃), 3.2br (6H, Ring-CH₂), 2.4t (6H, NCH₂), 1.6t (6H, C-CH₂-C)

13C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 74.3 (Ring-CH₂), 71.6, 69.8, 69.3 (OCH₂), 58.7 (OCH₃), 49.2 (NCH₂), 27.4 (C-CH₂-C)

45

Beispiel 8:

8.1 Herstellung von 1,3-Dimethyl-5-(2-Hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan

5

1 ml Ethanolamin (17 mmol) wurden in 80 ml 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan gelöst und 12 h lang auf 130°C erwärmt (Gasentwicklung). Nach Abdestillieren des überschüssigen 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (60°C/ 0.01 Torr) wurden 2 g Rohprodukt erhalten. Es wurden 10 ml Methylamin (40 % in Wasser) zugegeben, 12 h lang gerührt und dann wieder im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch kurzes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner im Vakuum umkondensiert. Ausbeute: 1.2 g (46 %) eines farblosen Öls.

15

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): 5.35br (1H, HO), 3.50t (2H, HOCH_2), 3.14br (6H, NCH_2N), 2.79t (2H, NCH_2), 1.97s (6H, NMe_2)

Analog zu Beispiel 8.1. wurden aus 1 ml Ethanolamin (17 mmol) und 80 ml 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan 1.4 g 1,3-Diethyl-5-(2-Hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan gewonnen:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): 5.74br (1H, HO), 3.62t (2H, CH_2OH), 3.29br (6H, NCH_2N), 2.85t (2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.24t (4H, NCH_2CH_3), 0.99q (4H, NCH_2CH_3),

8.2. Herstellung von 1,3-Dimethyl-5-(2-oxidoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromdichlorid

Zu 1.0 g 1,3-Dimethyl-5-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-triazacyclohexan (7.7 mmol) und 2.8 g $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (7.5 mmol) wurden 40 ml THF kondensiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt bis sie sich grün färbte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden erneut 40 ml THF zukondensiert und die grüne Suspension 1 Stunde gerührt. Nach erneutem Entfernen des THF, zweimal Waschen mit Ether und Trocknen im Vakuum wurden 1.4 g (91%) des hell-grünen Produktes 1,3-Dimethyl-5-(2-oxidoethyl)-1,3,5-triazacyclohexanchromdichlorid erhalten.

IR (KBr, v/cm^{-1}): 3226m, 2941s, 2899m, 2856m, 2789s, 2729m, 2687m, 2650m, 2604w, 1468w, 1445w, 1429w, 1385m, 1335w, 1258m, 1234s, 1203w, 1147s, 1108s, 1055m, 1034m, 1003s, 983w, 961w, 944w, 917s, 899m, 862w, 837w, 795w, 655w, 616w

45

Beispiel 9 bis 21:

Polymerisationen

- 5 Zu einer Lösung des in Tabelle 1 angegebenen Komplexes in 250 ml Toluol wurde die entsprechende MAO-Menge (10%ige Lösung in Toluol) zugegeben. Bei der Aktivierung mit DMAB N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat wurde die in Tabelle 1 angegebene Menge DMAB zugegeben, auf 70°C erhitzt, dieses Gemisch dann
- 10 mit TiBAL (siehe Tab. 1) versetzt und die so erhaltene Lösung wieder auf 40°C gebracht. Die Polymerisation wurde durch Zuleiten von Ethylen mit einer Flußgeschwindigkeit von ca. 20 bis 40 l/h bei Atmosphärendruck und 40°C gestartet. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Zeit unter konstantem Ethylenfluß wurde die Polymerisa-
- 15 tion durch Zugabe von methanolischer HCl-Lösung (15 ml konzentrierte Salzsäure in 50 ml Methanol) abgebrochen. Anschließend wurden 250 ml Methanol zugegeben und das entstandene weiße Polymer abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet.
- 20 Polymerisationsdaten und die entsprechenden Produkteigenschaften können aus der Tabelle 1 entnommen werden.

Der Comonergehalt des Polymeren (%C₆) und dessen Methylseitenkettengehalt pro 1000 C-Atome der Polymerkette (CH₃/1000) wurde durch

25 IR Spectroskopie bestimmt.

Der η Wert wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130 °C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin).

- 30 Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte Mn, Mw und Mw/Mn erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-chromatographie in Anlehnung an DIN 55672 unter folgende Bedingungen: : Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol,
- 35 Fluß: 1 ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards.

Abkürzungen in Tabelle 1:

- | | |
|-----------------------|---|
| Mw | Gewichtsmittel des Molekulargewichts |
| 40 Mn | Zahlenmittel des Molekulargewichts |
| Q | Polydispersität (Verhältnis von Mw zu Mn) |
| m.p. | Schmelztemperatur des Polymers |
| η | Staudingerindex (Viskosität) |
| CH ₃ /1000 | Anzahl der Methylseitenketten pro 1000 C-Atomen |
- 45

Tabelle 1: Polymerisationsdaten und Polymeranalyse

Bsp.	Verb. a)	Mengeb) [mg] (μmol)	MAO [mmol]	Al:Cr	Cr:Be	Aktivität kg/ molCr·h	Ausbeute [g] (min) ^{d)}	η [dl/g]	Mw [g/ mol]	Q	m.p. [°C]	Sum CH ₃ [/1000C]
9	1.	6.2 (15)	5	330:1		680	10.2 (60)		205282	3.93	129	
10	1.	4.1 (10)	5	500:1		850	8.5 (60)		139792	2.75	131	
11	2.2.	22.1 (33.1)	11.6	350:1	-	165	5.5 (60)	2.71			127.9	6.4
12	3.2.	15.8 (24.1)	8.44	700:1	-	20	0.51 (60)	1.27			133.9	5.7
13	3.2.	14.1 (21.5)	21.5	1000:1	-	91	1.96 (60)	2.75			138.0	4.7
14	4.2.	10.0 (17.5)	6.12	220:1	-	5	0.25 (60)	2.22				9.2
15	4.2.	21.8 (38.0)	19.0	500:1	2.1:1	9	0.35 (60)	-				<1
16	5.2.a	13.6 (23.3)	8.2	500:1	-	17	0.4 (60)	1.61			133	2.6
17	5.2.b	17.0 (26.0)	9.1	350:1	-	185	4.8 (60)	0.58			127.6	5.6
18	6.	20 (26.8)	7.28	720:1	-	0	0 (60)	-			-	-
19	7.	23.5 (39.5)	30.45	1000:1	-	8	0.47 (90)	2.77			126.1	8
20	8.	5.9 (21.2)	7.45	351:1	-	11	0.24 (60)	1.13	46729	3.96	134.8	1.8
21	8.	6.0 (21.6)	-	20:1	1:1.4	78	1.68 (60)	1.61	36659	8.59	132	5.3

a) Verb. = Verbindung (Übergangsmetallkomplex entsprechend Beispielsnummer)

b) Menge der Verbindung

c) Aktivierung erfolgt durch Zugabe von DMAB und TiBAI

d) Zeitdauer der Polymerisation

Die Polymerisation wurde bei 40°C durchgeführt.

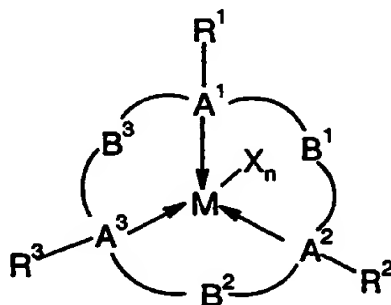
Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird, die folgende Komponenten beinhalten:

(A) mindestens einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, welcher mindestens einen Substituenten trägt, der eine Donorfunktion aufweist und

(B) optional eine oder mehrere Aktivatorverbindungen.

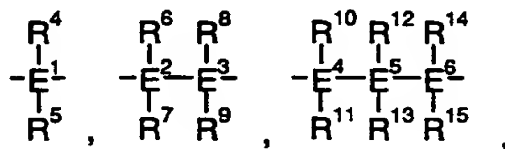
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I



ist, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

M ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems,

B¹-B³ ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



wobei

E¹-E⁶ Silizium oder Kohlenstoff bedeutet und maximal zwei der E⁴-E⁶ Silizium sind,

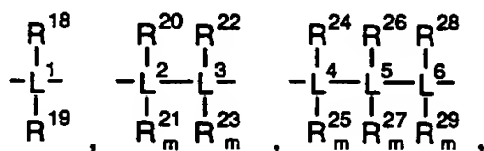
A¹-A³ Stickstoff oder Phosphor,

R¹-R¹⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀ Arylgruppe als Substituent tragen kann, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkyla-

ryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{32}_3 , oder ein Rest der allgemeinen Formel $-\text{Z}-\text{D}$, wobei die organischen Reste R^1-R^{15} durch Halogen(e) substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^1-R^{15} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und mindestens einer der Reste R^1-R^{15} ein Rest $-\text{Z}-\text{D}$ ist, wobei D eine funktionelle Gruppe ist, die folgende Bedeutung hat:

D $\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$, NR^{16} , OR^{16} , O, SR^{16} , S, $\text{PR}^{16}\text{R}^{17}$, SO_3R^{16} , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^{16}$, CO_2 , $\text{C}(\text{O})\text{R}^{16}$, $\text{C}(\text{NR}^{16})\text{R}^{17}$, CN oder ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches Ringsystem, wobei die Reste $\text{R}^{16}-\text{R}^{17}$ auch mit Z zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können;

Z ein Diradikal, ausgewählt aus der folgenden Gruppe:



wobei

L^1-L^6 Silizium oder Kohlenstoff bedeutet, maximal zwei der L^4-L^6 Silizium sind und $m=0$ ist, falls jeweils zwei der vicinalen Reste R^{20} , R^{22} , R^{24} , R^{26} und R^{28} einen aromatischen Ring bilden oder zwischen zwei benachbarten L^2-L^6 eine Doppelbindung ausgebildet ist, und andernfalls $m=1$ ist,

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $\text{NR}^{30}\text{R}^{31}$, OR^{30} , SR^{30} , SO_3R^{30} , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^{30}$, CN, SCN, $=\text{O}$, β -Diketonat, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,

$\text{R}^{16}-\text{R}^{31}$ Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6-C_{10} Arylgruppe als Substituent tragen kann, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{32}_3 , wobei die organischen Reste $\text{R}^{16}-\text{R}^{31}$ durch Halogen() substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste $\text{R}^{16}-\text{R}^{31}$ auch zu

einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

- 5 R^{32} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} Arylgruppe als Substituent tragen kann, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{32} auch zu einem fünf- oder
- 10 sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- n eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe von M, oder, falls D an das Metallzentrum M kovalent gebunden ist, der Oxidationsstufe von M minus der Anzahl an
- 15 kovalent an M gebundenen Gruppen D entspricht, und außerdem pro X=Sauerstoff der Wert von n um jeweils 1 reduziert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß nur R^1
- 20 einen Rest -Z-D bedeutet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß B^1 , B^2 und B^3 identisch sind.
- 25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß D gleich Sauerstoff, NR^{16} , $NR^{16}R^{17}$ oder CN ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, worin das Übergangsmetall M aus den Gruppen 3 bis 8 des Periodensystems stammt.
- 30 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, worin das Übergangsmetall M aus der Gruppe 6 des Periodensystems stammt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorverbindung (B) eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Aluminoxan, Dimethylaniliniumtetrakis-
- 35 pentafluorophenylborat, Trityltetrakis-pentafluorophenylborat oder Trispentafluorophenylboran verwendet.
- 40 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Okten polymerisiert wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Suspension oder Gasphase erfolgt.

5 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Metallkomplex (A) in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator (C) und gewünschtenfalls ein oder mehrerer Aktivatorverbindungen (B) verwendet wird.

10

12. Katalysatorsystem, welches folgende Komponenten beinhaltet:

a) mindestens einen Übergangsmetallkomplex (A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und

15 b) mindestens eine Aktivatorverbindung (B)

13. Polymerisate von Olefinen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/02383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F10/00 C08F4/625

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2 November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUhide ET AL: "Preparation of alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139725 abstract & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2 September 1998 (1998-09-02)	1-13
A	WO 97 07123 A (UNIVERSITY COLLEGE CARDIFF CONSULTANTS LIMITED, UK; EDWARDS, PETER GERA) 27 February 1997 (1997-02-27) page 16, line 5 -page 17, line 5; examples 11,12	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2000

Date of mailing of the international search report

28/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Parry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/02383

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>FARRUGIA, LOUIS J. ET AL: "Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopy of the hydrogen-bridged dimer 'CrIII(L.cntdot.H3L)CrIII!PF6!3 (H3L = N,N',N''-Tris'(2S)-2-hydroxypropyl!-1,4,7-triazacyclononane)"</p> <p>POLYHEDRON (1995), 14(4), 541-5 , XP000914259</p> <p>abstract</p> <p>-----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02383

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10231317 A	02-09-1998	NONE	
WO 9707123 A	27-02-1997	AU 6706696 A	12-03-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02383

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F10/00 C08F4/625

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2. November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUhide ET AL: "Preparation of.alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139725 Zusammenfassung & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2. September 1998 (1998-09-02)	1-13
A	WO 97 07123 A (UNIVERSITY COLLEGE CARDIFF CONSULTANTS LIMITED, UK; EDWARDS, PETER GERA) 27. Februar 1997 (1997-02-27) Seite 16, Zeile 5 -Seite 17, Zeile 5; Beispiele 11,12	1-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>FARRUGIA, LOUIS J. ET AL: "Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopy of the hydrogen-bridged dimer 'CrIII(L.cntdot.H3L)CrIII! 'PF6!3 (H3L = N,N',N''-Tris'(2S)-2-hydroxypropyl!-1,4,7-triazacyclononane)"</p> <p>POLYHEDRON (1995), 14(4), 541-5 , XP000914259</p> <p>Zusammenfassung</p>	1-13

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

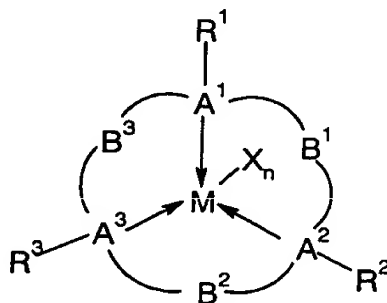
PCT/EP 00/02383

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10231317 A	02-09-1998	KEINE	
WO 9707123 A	27-02-1997	AU 6706696 A	12-03-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO).

We claim:

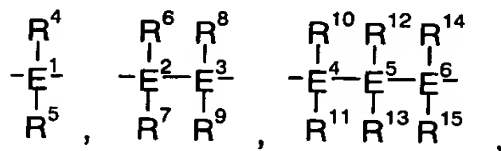
1. A process for the polymerization of olefins, which comprises carrying out the polymerization in the presence of catalysts comprising the following components:
 - (A) at least one complex of a transition metal with a tridentate macrocyclic ligand which bears at least one substituent having a donor function and
 - (B) if desired, one or more activator compounds.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the component (A) is a compound of the formula I



where the variables have the following meanings:

M is a transition metal of groups 3 to 12 of the Periodic Table,

B¹-B³ are each a divalent radical selected from the group consisting of



where

E¹-E⁶ are silicon or carbon and not more than two of E⁴-E⁶ are silicon,

A¹-A³ are nitrogen or phosphorus,

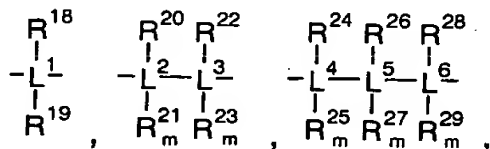
R¹-R¹⁵ are hydrogen, C₁-C₂₀-alkyl, 5- to 7-membered cycloalkyl which may in turn bear a C₆-C₁₀-aryl group as

THIS PAGE BLANK (USPTO)

substituent, C₂-C₂₀-alkenyl, C₆-C₂₀-aryl, alkylaryl having from 1 to 10 carbon atoms in the alkyl part and 6-20 carbon atoms in the aryl part, SiR³²₃ or a radical of the formula -Z-D, where the organic radicals R¹-R¹⁵ may be substituted by halogen(s) and any two geminal or vicinal radicals R¹-R¹⁵ may also be joined to form a five- or six-membered ring, and at least one of the radicals R¹-R¹⁵ is a radical -Z-D, where D is a functional group having the following meanings:

D is NR¹⁶R¹⁷, NR¹⁶, OR¹⁶, O, SR¹⁶, S, PR¹⁶R¹⁷, SO₃R¹⁶, OC(O)R¹⁶, CO₂, C(O)R¹⁶, C(NR¹⁶)R¹⁷, CN or a five- or six-membered heterocyclic ring system, where the radicals R¹⁶-R¹⁷ may also be joined to Z to form a five- or six-membered ring;

Z is a divalent radical selected from the group consisting of:



where

L¹-L⁶ are silicon or carbon, not more than two of L⁴-L⁶ are silicon and m=0 if any two of the vicinal radicals R²⁰, R²², R²⁴, R²⁶ and R²⁸ form an aromatic ring or a double bond is formed between two adjacent L²-L⁶, and otherwise m=1,

X are, independently of one another, fluorine, chlorine, bromine, iodine, hydrogen, C₁-C₁₀-alkyl, C₂-C₁₀-alkenyl, C₆-C₂₀-aryl, alkylaryl having 1-10 carbon atoms in the alkyl part and 6-20 carbon atoms in the aryl part, NR³⁰R³¹, OR³⁰, SR³⁰, SO₃R³⁰, OC(O)R³⁰, CN, SCN, =O, β-diketonate, BF₄-, PF₆- or bulky noncoordinating anions,

R¹⁶-R³¹ are hydrogen, C₁-C₂₀-alkyl, 5- to 7-membered cycloalkyl which may in turn bear a C₆-C₁₀-aryl group as substituent, C₂-C₂₀-alkenyl, C₆-C₂₀-aryl, alkylaryl having from 1 to 10 carbon atoms in the alkyl part and 6-20 carbon atoms in the aryl part, SiR³²₃, where the organic radicals R¹⁶-R³¹ may be substituted by

THIS PAGE BLANK (USPTO)

halogen(s) and any two geminal or vicinal radicals R^{16} - R^{31} may also be joined to form a five- or six-membered ring,

- 5 R^{32} are, independently of one another, hydrogen,
 C_1 - C_{20} -alkyl, 5- to 7-membered cycloalkyl which may in
 turn bear a C_6 - C_{10} -aryl group as substituent,
 C_2 - C_{20} -alkenyl, C_6 - C_{20} -aryl, alkylaryl having from 1 to
 10 10 carbon atoms in the alkyl part and 6-20 carbon atoms
 in the aryl part and any two geminal radicals R^{32} may
 also be joined to form a five- or six-membered ring,
- n is a number from 1 to 4 which corresponds to the
 15 oxidation state of M or, if D is covalently bound to
 the metal center M, the oxidation state of M minus the
 number of groups D covalently bound to M, and,
 furthermore, the value of n is reduced by 1 for each
 X=oxygen.
- 20 3. A process as claimed in claim 2, wherein only R^1 is a radical
 -Z-D.
4. A process as claimed in claim 2 or 3, wherein B^1 , B^2 and B^3
 are identical.
- 25 5. A process as claimed in any of claims 2 to 4, wherein D is
 oxygen, NR^{16} , $NR^{16}R^{17}$ or CN.
- 30 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the
 transition metal M comes from groups 3 to 8 of the Periodic
 Table.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the
 35 transition metal M comes from group 6 of the Periodic Table.
8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein a
 compound selected from the group consisting of aluminoxane,
 dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, trityl
 tetrakis(pentafluorophenyl)borate and
 40 tris(pentafluorophenyl)borane is used as activator compound
 (B).
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein at
 45 least one olefin selected from the group consisting of
 ethene, propene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene or
 1-octene is polymerized.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein the polymerization is carried out in suspension or in the gas phase.
- 5 11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, wherein at least one metal complex (A) in the presence of at least one catalyst (C) customary for the polymerization of olefins and, if desired, one or more activator compounds (B) is used.
- 10 12. A catalyst system comprising the following components:
- a) at least one transition metal complex (A) as defined in any of claims 1 to 7 and
 - b) at least one activator compound (B).
- 15 13. An olefin polymer obtainable by a process as claimed in any of claims 1 to 11.

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)